



Maria Kihlberg

Leco S832 -rikkianalysaattorin validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

31.1.2022

Tiivistelmä

Tekijä: Maria Kihlberg
Otsikko: Leco S832 -rikkianalysaattorin validointi
Sivumäärä: 32 sivua + 3 liitettä
Aika: 31.1.2022

Tutkinto: Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat: Laboratorioinsinööri Heli Havisuo
Lehtori Mia Ruismäki

Useimmat polttoaineet sisältävät rikkiä. Polttoprosesseissa vapautuvat rikin oksidit – rikkidioksidi ja rikkitrioksidi – ovat haitallisia sekä ympäristölle että ihmisen terveydelle. Ne aiheuttavat metsien häviämistä, vesien happamoitumista sekä happosateita. Lisäksi ne vaikuttavat ihmisen terveyteen aiheuttaen muun muassa yskää, ihon ja silmien kirvelyä sekä suurina pitoisuuksina hengitysvaikeuksia.

Opinnäytetyö toteutettiin suomalaisessa polttoaineanalytiikan laboratoriossa. Laboratorio tuottaa kiinteiden polttoaineiden asiantuntija-, analytiikka- ja näytteenottopalveluja.

Opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa käyttöön Leco S832 -rikkianalysaattori sekä testata käytössä olevan standardimenetelmän soveltuvuus rikin määrittämiseen kiinteistä polttoaineista kyseisellä laitteella. Laitteelle luotiin myös yhtiön sisäinen laitekohtainen laitekirja ja menetelmäohje.

Validointityöhön kuului validointisuunnitelman laatiminen sekä validoinnin suoritus laboratoriossa. Validointi suoritettiin vuoden 2021 syksyn aikana, jolloin validointiin valittuja näytteitä ajettiin rikkianalysaattorilla validointisuunnitelman mukaisesti. Validointinäytteiksi valittiin laboratorion käytetyimpiä matriisityyppejä (kivihiili, turve ja kierrätys- ja biopolttoaine), joita rikkianalysaattorilla analysoidaan.

Validoinnin tuloksena voidaan todeta, että analysointimetodi soveltuu kivihiilen ja turpeen rikin analysoimiselle. Bio- ja kierrätyspolttoaineiden osalta validointia tulee jatkaa. Menetelmään tulee tehdä muutoksia ainakin kierrätyspolttoaineiden analysoimista varten, sillä tulokset olivat systemaattisesti joko liian korkeita tai matalia.

Avainsanat: validointi, rikkidioksidi, rikkitrioksidi, polttoaine

Abstract

Author: Maria Kihlberg
Title: Validation of the Leco S832 Sulfur Analyzer
Number of Pages: 32 pages + 3 appendices
Date: 31 January 2022

Degree: Laboratory Analyst
Degree Programme: Laboratory analysis
Supervisors: Heli Havisuo, Laboratory Engineer
Mia Ruismäki, Principal Lecturer

Most fuels contain sulfur. Sulfur oxides released during combustion processes – sulfur dioxide and sulfur trioxide – are harmful to both the environment and human health. They cause deforestation, acidifications of waters and acid rain. In addition, they affect human health, causing coughing, stinging of the skin and eyes, and in high concentrations, difficulty breathing.

The thesis work was carried out in Finnish fuel analysis laboratory. The laboratory provides expert, analytical and sampling services for solid fuels.

The aim of the thesis work was to commission a new Leco S832 sulfur analyzer and to test the suitability of the existing standard and method for the determination of sulfur in solid fuels with this device. The company's internal device-specific manual and method manual were also created for the said device.

The validation work included the preparation of a validation plan, a review of the theoretical research work and the performance of validation in the laboratory. The validation was performed during the fall of 2021, when the samples selected for validation were run on sulfur analyzer according to the validation plan. The most used matrix types in the laboratory (coal, peat and recycled and biofuel) were selected as validation samples and analyzed with a sulfur analyzer.

As a result of the validation, it can be stated that the analysis method is suitable for the analysis of coal, peat and biofuel sulfur. For recycled fuel, validation should be continued. Changes should be made to the method, at least for the analysis of recycled fuels, as the results were systematically either too high or too low.

Keywords: validation, sulfur dioxide, sulfur trioxide, fuel

Sisällys

1	Johdanto	6
2	Rikki polttoaineissa	7
3	Rikin oksidit	9
3.1	Rikin vapautuminen polttoaineesta	9
3.2	Rikkidioksidi	10
3.3	Rikkitrioksidi	11
3.4	Rikkioksidien vaikutus ympäristöön	13
3.5	Rikkioksidien vaikutus ihmisiin	15
4	Rikkianalysaattori	16
4.1	Laite	16
4.2	Detektori	17
5	Validointi	18
5.1	Validointisuunnitelma	19
5.2	Validoinnin toteutus	20
5.3	Validointiparametrit	21
5.3.1	Lineaarisuus ja mittausalue	21
5.3.2	Herkkyys	21
5.3.3	Spesifisyys ja selektiivisyys	21
5.3.4	Oikeellisuus	21
5.3.5	Täsmällisyys	22
5.3.6	Mittausalue	22
5.3.7	Toteamis- ja määrittäysraja	22
5.3.8	Stabiilisuus	23
5.3.9	Häiriönsietokyky	23
5.3.10	Mittausepävarmuus	23
6	Tulokset	24
7	Yhteenveto	29
	Lähteet	30
	Liitteet	

Liite 1: Tulokset

Liite 2: Validointisuunnitelma

Liite 3: MUKIT-raportit

1 Johdanto

Opinnäytetyö toteutettiin suomalaisessa polttoaineanalytiikan laboratoriossa. Laboratorio on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio, joka tuottaa kiinteiden polttoaineiden asiantuntija-, analytiikka- ja näytteenotto-palveluja. Laboratorio tekee myös voimalaitosten prosessianalytiikkaa.

Opinnäytetyössä suoritettiin rikkianalysaattorin käyttöönotto sekä standardimenetelmän testaus. Testaus suoritettiin standardin ASTM D4239 - Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion - mukaisesti käyttäen metodia A (1350 celsiusastetta). Laitteelle suoritettiin yhtiön ohjeistuksen mukaisesti validointi sekä luotiin yhtiön sisäinen laitekohtainen laitekirja ja menetelmäohje.

Validoinnin tavoitteena oli rikkipitoisuuden määrittämiseen polttoaineista käytettävä Leco S832 -rikkianalysaattorin käyttöönotto, standardimenetelmän testaus sekä validointi kiinteille polttoaineille.

2 Rikki polttoaineissa

Lähes kaikki polttoaineet sisältävät rikkiä, yleensä 0–5 prosenttia. Polttoaineen rikki vapautuu rikin oksideina polttoprosesseissa. Rikki voi olla polttoaineissa sekä orgaanisesti sidottuna että epäorgaanisina yhdisteinä. [1, s. 344.] Poltossa suurin osa rikistä vapautuu polttotilaan. Polttoaineen rikistä pieni osa voi sitoutua tuhkan alkali- ja maa-alkalimetalleihin, mutta suurin osa päättyy ilmakehään rikin oksideina, ellei voimalaitoksessa ole erillistä rikinpoistolaitetta. Valtaosa rikin oksideista on rikkidioksidia ja rikkitrioksidia on tavallisesti noin muutama prosentti. [1, s. 345.]

Puupolttoaineilla on suhteellisen pienet alkalimetallipitoisuudet. Haihtuvien komponenttien suuri määrä puupolttoaineissa yhdistettynä alhaiseen rikkipitoisuuteen voivat aiheuttaa kloorin ja alkalimetallien vapautumisen suhteellisen helposti. Alkalimetallit saattavat kerrostua lämmönsiirtopinnoille muodostaessaan klorideja, joka edesauttaa kuumakorroosion syntyä. Kloridiyhdisteitä yhdistämällä rikkipitoiseen polttoaineeseen seospoltolla voidaan välttää tulistinpintojen likaantuminen. Tällöin alkalit muodostavat sulfaatteja, jotka ovat korroosion kannalta klorideja haitattomampia. [2.]

Kierrätyspolttoaineiden palava aines voidaan jakaa fossiiliseen osaan ja biomassaosaan. Fossiilinen osa koostuu lähinnä erilaisista muoveista ja pienessä määrin kumista ja tekstiileistä. Biomassaosa on pääosin puuta ja puusta valmistettua kartonkia ja paperia. Lisäksi biomassaosa voi sisältää kasvi- ja eläinperäisiä kuituja sekä elintarvikeperäistä biomassaa. Kierrätyspolttoaineen osuus on yleensä 10–20 prosenttia polttoaineiden energiasisällöstä. [3.]

Kun kattilassa poltetaan kierrätyspolttoaineiden lisäksi kuorta ja puuta, kierrätyspolttoaineen kloori sekä pääpolttoaineen rikki reagoivat puun ja kuoren tuhkan alkalimetallien kanssa. Ensisijaisesti alkalimetallit sulfatoituvat riippuen polttoaineiden massasuhteista ($S/Cl > 4$). Tällöin kloori vapautuu savukaasuun pääosin kloorivetyä (HCl). Jos biomassaosuudet kasvavat ($S/Cl < 4$), muodostuu KCl -suolaa, mikä lisää tuhkan korroosioriskiä ja likaavuutta. [3.]

Turve ja kivihiili ovat rikkipitoisia polttoaineita. Yleensä 50–80 prosenttia kivihiilen rikistä on epäorgaanisina yhdisteinä. Valtaosa näistä on pyriittiä (FeS_2) ja loppu on yleensä sulfaatteja, mutta niiden määrä on yleensä merkityksetön. Orgaanisesti sitoutuneesta rikistä tavallisesti yli puolet on aromaattisia. [1.] Kivihiilen ja turpeen tuhkan reaktiivisen kalsiumin ja alkalimetallien pitoisuudet ovat yleensä alhaisia. Pääpolttoaineen rikin vuoksi alkalimetallit sulfatoituvat ensisijaisesti, jolloin kloori vapautuu savukaasuun HCl :nä. Kierrätyspolttoainetta poltettaessa kivihiilen ja turpeen kanssa HCl -päästöt voivat rajoittaa kierrätyspolttoaineen maksimiosuutta. [3.]

3 Rikin oksidit

Rikin oksidit, rikkidioksidi (SO_2) ja rikkiatrioksidi (SO_3), ovat haitallisia sekä ihmisten terveydelle että ympäristölle. Suurin osa poltossa vapautuvista rikin oksideista on rikkidioksidia. Rikkidioksidi hapettuu rikkiatrioksidiksi ilmakehässä. Mikäli voimalaitosten savukaasuissa esiintyy rikkiatrioksidia, voimalaitosten läheisyydessä voi esiintyä suuria haittoja, kuten korroosiota. Jos päästöt olisivat yksinomaan rikkidioksidia, haitat eivät olisi yhtä suuria. Muiden ilmansaasteiden tavoin rikin oksidit kulkeutuvat kauas päästölähteestään. Ympäristövaikutukset aiheuttavat erityisen ongelman laajalla alueella eikä yksin paikallinen päästöjen vähentäminen poista rikin oksidien aiheuttamia haittoja. [1, s. 343–344.]

Rikkidioksidi on ensimmäinen kemiallinen yhdiste, jonka päästöjä on yleisesti rajoitettu voimalaitoksissa. 21 teollisuusmaata sitoutui vuonna 1985 vähentämään rikin oksidien päästöjä 30 prosentilla vuosina 1980–1993. Monet maat ovat myöhemmin päättäneet rajoittaa päästöjä tätäkin enemmän. Yhtenä konkreettisenä esimerkkinä toimii Tanska, joka on ottanut käyttöön vuonna 1996 rikkiveron. [1, s. 344.]

Kohonneet rikkipitoisuudet voivat aiheuttaa esimerkiksi hengityselinten sairauksia. Terveydelle haitalliset vaikutukset korostuvat merkittävästi, kun hiukkaspitoisuudet ovat suuria. [1, s. 344.]

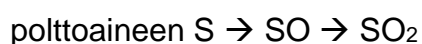
3.1 Rikin vapautuminen polttoaineesta

Polttoaineen sisältämä rikki muuttuu lähes 100 prosenttisesti rikin oksideiksi. Rikin oksidit (SO , SO_2 , SO_3) syntyvät, kun epäpuhtautena oleva polttoaineen rikki yhtyy palamistapahtumassa happeen. Rikille oksidit ovat termodynaamisesti edullisin muoto palamisreaktion kinetiikan vuoksi. Käytännössä moottorien pakokaasuista ei ole mahdollista poistaa rikkiä ja sen oksideita. Polttoaineen rikin vähentäminen on ainoa tapa vähentää rikkipäästöjä. [4.]

Polttoaineen rikin vapautuminen poltossa riippuu paljon siitä, mikä rikkiyhdiste on kyseessä. Polttoaineesta voi vapautua pyriittiä eli rautadisulfidia (FeS_2), josta kuumennettaessa irtoaa ensin ensimmäinen rikkiatomi, jolloin muodostuu rauta(II)sulfidia (FeS). Vapautuminen on nopeaa ja täydellistä jo alhaisissa lämpötiloissa. Toisen rikkiatomin irtoaminen on hitaampaa. Vedyn on oletettu olevan tärkeä reaktiossa, jolloin se muodostaa vapautuneen rikin kanssa rikkivetyä (H_2S). Toisen rikin vapautuminen pyriitistä on todettu olevan nopeampaa, mikäli reaktiossa on mukana happea. [1, s. 346.]

Rikki vapautuu kuumennettaessa orgaanisista alifaattisista rikkiyhdisteistä, kuten tioleista, sulfideista ja disulfideista, suhteellisen helposti muiden pyrolysoituvien komponenttien kanssa. Rikin vapautuminen stabiileista aromaattisista yhdisteistä, kuten tiofeeneista, vaatii jo korkeampia lämpötiloja. [1, s. 346.]

Rikkiyhdisteiden on todettu pilkkoutuvan pieniksi molekyyleiksi kuten rikkivedyksi (H_2S) ja karbonyylisulfidiksi (COS), jotka hapettuvat polttilassa nopeasti rikkidioksidiksi. Rikkiyhdisteiden ja OH-radikaalien välisten kaksimolekyylisten reaktioiden uskotaan olevan tärkeitä tässä hapetusketjussa, jossa rikkimonoksidi on välituote. [1, s. 346.]



3.2 Rikkidioksidi

Rikkidioksidi on väritön, pistävän hajuinen, ärsyttävä ja syövyttävä kaasu. Rikkidioksidia syntyy fossiilisten polttoaineiden käytön sekä rikkipitoisten malmien sulattamisen yhteydessä. [5.] Veteen yhdistettynä rikkidioksidi muodostaa rikkihappoa ja happamia sateita. Happamilla sateilla puolestaan on syövyttäviä vaikutuksia. Lisäksi ne vaikuttavat metsien häviämiseen ja happamoittavat vesistöjä. [6.]

Rikkidioksidi aiheuttaa maaperän happamoitumista ja oireita hengitysteissä. Kokonaispäästöistä tieliikenteen rikkidioksidipäästöjen osuus on vain noin 2 prosenttia, joten sen osuus kokonaisrikkidioksidipäästöissä ei ole merkittävä. Kuitenkin muut liikennepäästöt, rikkidioksidit vapautuvat hengitysilmaan lähellä ihmisten hengityskorkeutta. Siksi taajamailman epäpuhtauspitoisuuksissa rikkidioksidin merkitys on suuri verrattuna muiden suorien päästöjen osuuksiin. Vaikka päästöjä on vähennetty, rikkidioksidien osuus pysynyt ennallaan. [4.]

Selluloosateollisuus on rikkidioksidin pääasiallinen käyttäjäryhmä. Rikkidioksidia käytetään myös sulfiittikeittohapon valmistuksessa. Rikkidioksidia käytetään myös rikkihapon valmistukseen. Elintarviketeollisuudessa rikkidioksidia käytetään jonkin verran säilöntään ja jätevesilaitoksissa veden desinfiointiin. Myös sokeri- ja tärkkelysteollisuuden tuotannossa käytetään rikkidioksidia. [7.]

3.3 Rikkitrioksidi

Osa poltossa muodostuneesta rikkidioksidista reagoi edelleen rikkitrioksidiksi. Polttoaineen rikistä muodostunutta rikkitrioksidia on kuitenkin enintään muutama prosentti. Matalissa lämpötiloissa rikkitrioksidi voi aiheuttaa korroosiota, joten sillä on kattilan käytön kannalta merkitystä rikkidioksidia enemmän. Tästä syystä rikkitrioksidipitoisuudet halutaan pitää alhaisina. Ympäristövaikutuksilta rikkidioksidi ja rikkitrioksidi ovat kuitenkin samanarvoiset. [1, s. 346–347.]

Rikkitrioksidia muodostuu kahden eri mekanismin mukaisesti riippuen lämpötilaolosuhteista. Matalissa lämpötiloissa (500–800 celsiusastetta) rikkitrioksidia muodostuu katalyyttisen mekanismin mukaisesti ja korkeissa lämpötiloissa (> 1100 celsiusastetta) termisen mekanismin mukaisesti. Korkeissa lämpötiloissa rikkitrioksidilla on alhainen tasapainopitoisuus, kun taas matalissa lämpötiloissa tasapainopitoisuus kasvaa. [1, s. 347.]

Tulistinvyöhykkeellä, jossa lämpötila on reaktiolle optimaalinen, rikkiatriksidia muodostuu katalyyttisen mekanismin mukaisesti. Tulistinputket toimivat tässä reaktiossa katalyytteinä. Matalammissa lämpötiloissa rikkiatriksidia ei synny merkittäviä määriä, sillä reaktionopeus on liian hidas. [1, s. 347.]

Termisen mekanismin mukaisesti rikkiatriksidia muodostuu polttokammion korkeissa lämpötiloissa. Reaktiossa rikkiatriksidipitoisuus kuitenkin ylittää tasapainoarvon, joka johtuu radikaalien esiintymisestä. Tasapainopitoisuuden ylitys on kuitenkin vain hetkellistä. Rikkiatriksidipitoisuus laskee huomattavasti savukaasujen jäähtyessä ja alemmissa lämpötiloissa pitoisuus on jo tasapainoarvoa alhaisempi. [1, s. 348.]

Katalyyttisen reaktion seurauksena rikkiatriksidipitoisuus kasvaa tulistinvyöhykkeellä. Pitoisuus jää tälle tasolle, kunnes saavutaan lämpötila-alueelle, jossa rikkiatriksidi muodostaa rikkihappoa. Kaasumaista rikkihappoa muodostuu, kun rikkiatriksidi reagoi veden kanssa alhaisissa lämpötiloissa



Mikäli rikkihappo tiivistyy vesi-rikkihapposeokseksi metallipinnoille, se voi aiheuttaa korroosiota lämpötilan alittaessa seoksen kastepisteen. Savukaasujen happokastepiste on riippuvainen rikkiatriksidin ja veden osapaineista. Korroosion välttämiseksi tulee varmistaa, ettei kattilassa ole pintoja, joiden lämpötila alittaa kastepisteen. Alhaisesta rikkiatriksidipitoisuudesta on etua, koska se voi hidastaa merkittävästi korroosionopeutta. Korroosionopeus on suoraan verrannollinen rikkiatriksidipitoisuuteen. [1, s. 348.]

Yleensä suurin osa rikkiatriksidista muodostuu korkeissa lämpötiloissa kaasureaktioiden kanssa. Katalyyttinen muodostus voi kuitenkin olla merkittävä, jos tulistimien kerrostumat sisältävät runsaasti katalyyttisesti tehokkaita yhdisteitä. [1, s. 348.]

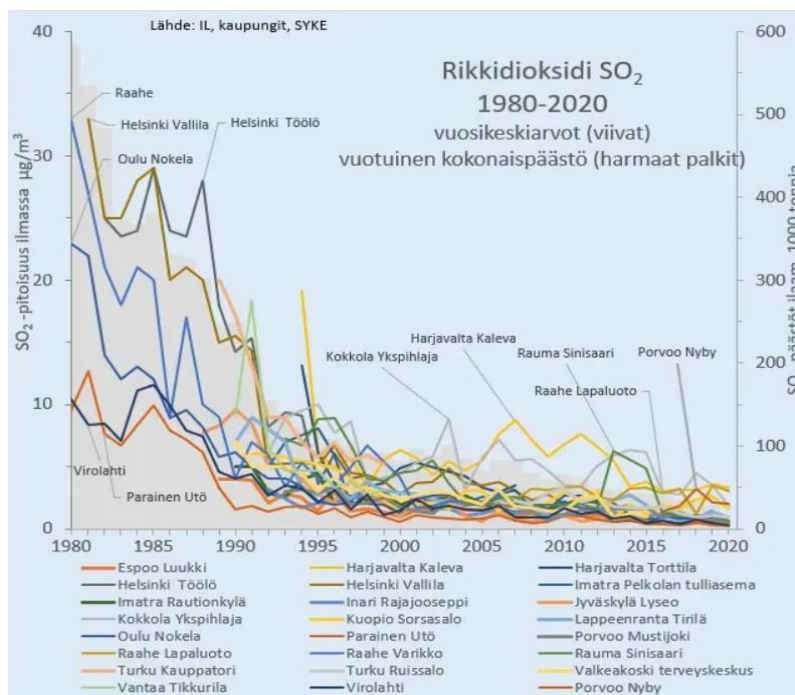
3.4 Rikkioksidien vaikutus ympäristöön

Rikin oksidit voivat muodostaa yhdessä typen oksidien kanssa happosadetta, joka on vahingollista elolliselle luonnolle. Rikin oksidit voivat vaurioittaa myös materiaaleja lisäten korroosiota ja rapautumista. [1, s. 343.]

Rikkioksidit muodostavat veden kanssa rikkihapoketta (H_2SO_3), rikkihappoa (H_2SO_4) sekä sulfiitteja (SO_3^{2-}) ja bisulfaatteja (HSO_3^-). [6]. Useimmat rakennusmateriaalit kestävät kuivaa rikkidioksidia. Kosteaa rikkidioksidiä syövyttää useimpia metalleja ja vahingoittaa tekstiilejä ja nahkaa. Rikkidioksidi myös rapauttaa betonia monien metallien kanssa. Tämän seurauksena syntyy vetykaasua. Nestemäinen rikkidioksidi on myös muoveja ja kumeja syövyttävää. Suurimpia rikkidioksidipäästöjen lähteitä ovat laitokset, jotka tuottavat energiaa fossiilisista polttoaineista, metsä- ja metalliteollisuus sekä öljynjalostamot. [8.]

Rikkidioksidipäästöt saivat erityistä huomiota, kun havaittiin, että maat ja vesistöt happamoituivat rikkidioksidista ja tyyppisestä koostuvien ilmansaasteiden vaikutuksesta [8]. Euroopassa 1970- ja 80-luvuilla rikkidioksidista syntyneet happosateet aiheuttivat vesistöjen happamoitumista ja metsävaurioita.

Tuolloin ryhdyttiin rajoittamaan laajasti rikkidioksidipäästöjä kansainvälisellä yhteistyöllä. Vuoden 1980 päästömääriin verrattuna Suomen nykyiset rikkidioksidipäästöt ovat vain noin 5 prosenttia. Niin kaupungeissa kuin maaseudulla, päästöjen vähentäminen on vaikuttanut ilman rikkidioksidipitoisuuksien pientymiseen Suomessa (kuva 1). [10.]



Kuva 1 Rikkidioksidin kokonaispäästöt ovat laskeneet vain noin viiteen prosenttiin vuoden 1980 päästömäärästä vuoteen 2020 mennessä. Kuvasta voidaan todeta rikkidioksidipitoisuutta kuvaavien käyrien laskevan huomattavasti. [10.]

Taajama-alueiden rikkidioksidipitoisuudet ovat vähentyneet tausta-alueiden pitoisuuksien tasolle rikkipäästöjen pitkäjänteisen ja tehokkaan rajoittamisen seurauksena. Ulkoilman rikkidioksidi on peräisin pääosassa laivojen päästöistä, energiantuotannosta ja teollisuudesta. Rikkidioksidipitoisuudet voivat kohota hetkellisesti teollisuuspaikkakunnilla epäedullisen meteorologisen tilanteen tai häiriöpäästötilanteessa. Rikkidioksidipitoisuuden vuosikeskiarvot puhtailla tausta-alueilla ovat olleet 1–2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. [11.]

Rikkidioksidipäästöt ovat vähentyneet erilaisten ilmansuojelutoimenpiteiden ansiosta. Hengitysilman pitoisuudet ovat laskeneet huomattavasti sekä kaupungeissa että tausta-alueilla. Terveysten liittyviä ohjearvoja ylittäviä rikkidioksidipitoisuuksia voidaan havaita lyhytaikaisesti sellaisten laitosten läheisyydessä, joiden päästöt ovat suuria. [8.] Suomi on vähentänyt rikkidioksidipäästöjään nopeammin kuin se on kansainvälisellä tasolla sopinut. [12].

3.5 Rikkioksidien vaikutus ihmisiin

Rikkidioksidille hetkellinen altistuminen voi aiheuttaa silmien, hengitysteiden ja kosteiden ihoalueiden ärsytystä, silmien kirvelyä ja kyynelvuotoa sekä hengitysvaikeuksia suurissa pitoisuuksissa. Pitkäaikainen altistuminen voi aiheuttaa hammaskiilteen vaurioitumisen sekä kroonisia hengitystiesairauksia, kuten keuhkoputkentulehdusta. Nestemäinen rikkidioksidi voi aiheuttaa roiskuessaan paleltuman iholla ja silmissä samentuman sarveiskalvolla. Vesiliuoksessa rikkidioksidi voi syövyttää silmiä ja ihoa. Rikkidioksidi on luokiteltu Kansainvälisen syöväntutkimuslaitoksen (IARC) mukaan ryhmään 3 (aine ei ole luokiteltavissa ihmisen syöpävaarallisuuden suhteen). Rikkidioksidin on eläinkokeissa todettu aiheuttavan syöpää. [8.]

4 Rikkianalysaattori

4.1 Laite

832-sarjan alkuaineanalysaattori on suunniteltu määrittämään rikki- ja hiilipitoisuus laajasta orgaanisten materiaalien kirjosta, kuten hiilestä ja koksista, sekä joistain epäorgaanisista materiaaleista, kuten maaperästä ja sementeistä, korkeassa lämpötilassa polttamalla. [13.] Kuvassa 2 vasemmalla rikkianalysaattori sekä oikealla Leco CHN828 -alkuaineanalysaattori, johon rikkianalysaattorin ohjausnäyttö on liitetty.

Analyysi alkaa, kun näyte punnitaan upokaslaivaan ja asetetaan 1350 celsiusasteiseen uuniin, joka polttaa näytteen puhtaassa hapessa. Näyte palaa, jossa rikki hapettuu SO₂-kaasuksi. Esiasetetun ajan jälkeen syötetään lisää happea uuniputkeen keraamisen lansetin kautta suoraan näytteen yläpuolelle tulenkkestävien materiaalien palamisen nopeuttamiseksi. Palamiskaasut lakaistaan uunin takaosaan ja siitä eteenpäin sisä- ja ulkoputkien läpi, mikä mahdollistaa palamiskaasujen jäämisen uuniin korkeaan lämpötilaan varmistaen tehokkaan hapettumisen. Uunista poistuessaan, palamiskaasut virtaavat kuivausputkien läpi poistaen kosteutta sekä virtaussäätimeen, joka säätelee kaasujen virtaukset NDIR-rikkianturien läpi. [13.]



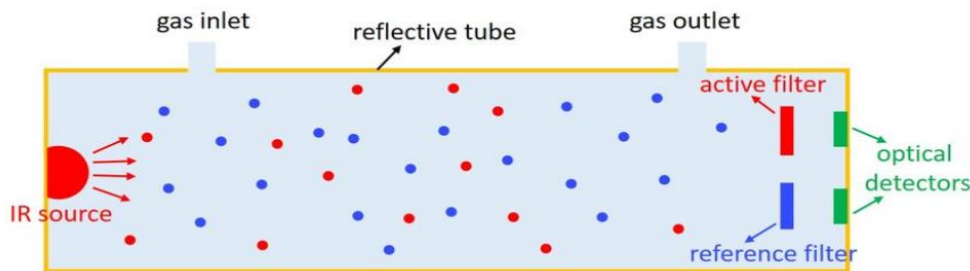
Kuva 2 Vasemmalla on rikkianalysaattori ja oikealla CHN-alkuaineanalysaattori. Molempia laitteita ohjataan CHN-analysaattorin näytön välityksellä. [13.]

4.2 Detektori

Rikkianalysoijan detektorina toimii NDIR eli ei-dispersiivinen infrapuna-anturi. Kun infrapunasäteily on vuorovaikutuksessa kaasumolekyyliden kanssa, kaasumolekyylit absorboivat infrapunavaloa tietyllä aallonpituudella, mikä aiheuttaa kaasumolekyyliden värähtelyä. NDIR-kaasuanturit havaitsevat läpäisevän infrapunavalon vähenemisen, joka on suhteessa kaasun pitoisuuteen. [14.]

NDIR-kaasuanturi koostuu infrapunälähteestä, ilmaisimesta, optisesta suodattimesta, kaasukennosta ja signaalinkäsittelystä, kuten kuvassa 3 on esitetty. Yhden valonlähteen, kahden aallonpituuden kaasuanturissa on kaksi ilmaisinta ja kaksi eri aallonpituista optista suodatinta, jotka on sijoitettu kunkin ilmaisimen eteen. Kohdekaasun absorboima infrapunavalon kulkee aktiivisen suodattimen läpi tietyllä leveydellä kohdekaasun havaitsemiseksi. Infrapunavalon, joka ei ole vuorovaikutuksessa kohdekaasun kanssa, kulkee vertailusuodattimen läpi. Läpäisevän valon intensiteettien välinen ero näillä kahdella leveydellä muunnetaan kaasupitoisuudeksi. Kaksoisaallonpituusanturi varmistaa vakaat mittaukset pitkän käyttöajan ajan, koska valonlähteen tai kaasukennon ikääntymisvaikutukset kompensoidaan automaattisesti lähtösignaaleilla referenssiaallonpituudella. [14.]

NDIR-kennot perustuvat periaatteeseen, että SO_2 absorboi infrapunaenergiaa tietyllä aallonpituudella IR-alueella. Näillä aallonpituuksilla tapahtuva IR-energia absorboituu, kun kaasut kulkevat IR-kennojen läpi, jolloin absorptio riippuu kennojen pituudesta. [13.]



Kuva 3 Infrapunasäteily on vuorovaikutuksessa kaasumolekyylin kanssa, jolloin kaasumolekyylit absorboivat infrapunavaloa tietyllä aallonpituudella, mikä aiheuttaa kaasumolekyylin värähtelyä. NDIR-anturi havaitsee infrapunavalon vähenemisen, joka on suoraan verrannollinen kaasun pitoisuuteen. [14; 15.]

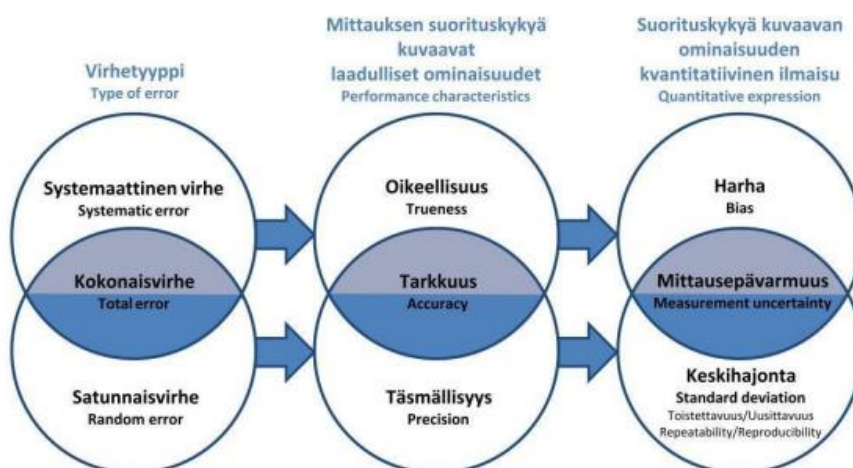
5 Validointi

Kemiallisessa analytiikassa laadunvarmistustoimenpiteiden ratkaisevana suunnitelmana on turvata analyysitulosten todistusvoima ja oikeellisuus. Ensisijaisena vaatimuksena tehokkaalle laatuvarmistusjärjestelmälle on validoitujen menetelmien käyttö. Analyysimenetelmän validoinnissa päämääränä on todentaa, että menetelmä sopeutuu käyttötarkoitukseensa. Menetelmästä saatujen tulosten tulee olla luotettavia ja tulosten epävarmuus tulee tuntea. Laboratorio voi laatia hyväksyttävyyden kriteerit tai kriteerit voivat tulla esimerkiksi viranomaisilta. Edellä mainitut tekijät määrittelevät esimerkiksi kuinka alhaisia pitoisuuksia menetelmällä on kyettävä analysoimaan ja kuinka täsmällisiä tulosten täytyy olla. Validoitujen analyysimenetelmien käyttö on eräs ratkaisevimmista toimenpiteistä kohentaa tulosten luotettavuutta. [16.]

Varsinaisesti menetelmää validoitaessa suoritetaan joukko hyvin ennalta kaavailtuja testejä, joista saadut tulokset osoittavat tietoa esimerkiksi täsmällisyydestä, häiriöidensietokyvystä, mittausalueesta, herkkyydestä, spesifisyydestä ja menetelmän tarkkuudesta. Välttämättömien validointitoimien suuruus on riippuvainen tutkittavasta analyysimenetelmästä. Validointituloksista saadaan selville tilastollisia menetelmiä hyödyntäen ne menetelmän paikat, jotka suurimmaksi osaksi liittyvät tuloksen epävarmuuteen. Tulosten perusteella pystytään tarkastelemaan

menetelmän uudelleenvalidointitarve ja päättää toimintatavat, joilla todetaan menetelmän luotettava toiminta rutiinikäytössä. Menetelmällä pyritty laatutaso on huomioitava validointituloksia tarkastellessa. Menetelmälle asetettavien edellytysten tulee olla todenmukaisia. [16.]

Menetelmän validointi pitää paikkansa vain testatuille matriiseille, laitteelle ja pitoisuusalueelle. Menetelmä tulee tietyltä osin validoida toistamiseen, jos menetelmään suoritetaan muutoksia tai sen käyttöä kasvatetaan uudentyyppisille näytematriiseille. Vaihtelevien laadunvarmistustoimenpiteiden avulla valvotaan koko ajan validoidun menetelmän käyttökelpoisuutta. [16.] Kuvassa 4 esitetty, miten validointikäsitteet ovat yhteydessä toisiinsa.



Kuva 4 Mittaustulosten laatua kuvaavien peruskäsitteiden yhteys toisiinsa. [17].

5.1 Validointisuunnitelma

Validointia varten luotiin suunnitelma (liite 2), jonka mukaan validointi suoritettiin. Validointi tehtiin suppeana validointina määrittämällä matriiseille oikeellisuus, toistettavuus, laboratorion sisäinen uusittavuus sekä mittausepävarmuus. Validointiin sisällytettiin laitteen käyttöönoton sekä standardimenetelmän testaus (standardi ASTM D4239 - Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion,

käyttäen metodia A) ja testauksen lisäksi laboratorion sisäisen laitekirjan ja menetelmäohjeen laatiminen.

Näytematriiseiksi valittiin laboratoriossa yleisimmin käytettyjä kiinteitä polttoainetyyppejä, joiden rikkipitoisuutta laboratoriossa analysoidaan: turve, kivihiili, bio- ja kierrätyspolttoaine. Validointinäytteet olivat yhtiön omia laadunvalvonta-näytteitä ja sertifioituja laadunvalvontanäytteitä, kuten Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) pätevyyskokeiden kivihiilinäyte sekä DCC:n (Delta Coal Control) biopolttoainenäyte. Tarkat matriisikohtaiset tiedot on kerätty taulukkoon 1.

Taulukko 1 Validointiin käytettyjen näytteiden nimet ja näytekohtainen selitys näytteen alkuperästä.

Validointinäyte	Selite
KN97	kivihiili, NCS FC 28108
KN108	kierrätyspolttoaine, asiakasnäyte
KN114	turve, oma sekoitus
KN115	biopolttoaine, DCC 1011e Wood Chips
KN118	kivihiili, SYKE
20YK00479	kierrätyspolttoaine, asiakasnäyte
20YB01671	biopolttoaine (kierrätyspuu), asiakasnäyte

5.2 Validoinnin toteutus

Validointisuunnitelman mukaisesti laite kalibroitiin laitekirjan ohjeen mukaisesti sertifioituilla hiilinäytteillä. Kalibrointi suoritettiin lineaarisena kalibrointina. Kalibroinnin jälkeen mittaaminen aloitettiin tyhjen polttoupokkaiden ajamisella määritys- ja toteamisrajan määrittämiseksi oletuksena, että näytettä olisi punnittu 350 mg.

Määritys- ja toteamisrajan määrittämisen jälkeen kutakin validointinäytettä ajettiin yhden päivän aikana 10 kertaa toistettavuuden määrittystä varten. Validointinäytteitä ajettiin lisäksi jokaista kerran 10 päivän ajan oikeellisuuden, laboratorion sisäisen uusittavuuden sekä mittausepävarmuuden määrittämistä varten.

5.3 Validointiparametrit

5.3.1 Lineaarisuus ja mittausalue

Lineaarisuus kuvaa menetelmän kykyä antaa tietyllä alueella tutkittavan aineen pitoisuuden ja tulosten välille lineaarinen korrelaatio [18].

Lineaarisuutta arvioimalla voidaan määrittää mittausalue, jossa standardisuoraa voidaan pitää lineaarisena. Kvantitatiivisessa analytiikassa menetelmille tulee määrittää mittausalue, jossa menetelmää voidaan luotettavasti käyttää. Mittausalue on yleensä lineaarinen alue. [19, s. 17.]

5.3.2 Herkkyys

Herkkyys tarkoittaa menetelmän kykyä havaita näytepitoisuuksien pienet vaihtelut. Menetelmä on herkkä, kun detektorin vasteessa tapahtuu suuri muutos pienestä pitoisuuden vaihtelusta. Menetelmän herkkyys määritetään kalibrointisuoran kulmakertoimen avulla. Lineaarista kalibrointia käytettäessä herkkyys on suoran kulmakerroin. [19, s. 28.]

5.3.3 Spesifisyys ja selektiivisyys

Spesifisyys ja selektiivisyys määritetään, kun halutaan varmistua siitä, että tutkittavaa analyyttiä voidaan mitata kyseisellä menetelmällä. Selektiivinen menetelmä pystyy määrittämään tarkasti kysymyksessä olevan analyytin, kun näytematriisissa esiintyy myös muita komponentteja määrättyissä testiolosuhteissa. Spesifisellä menetelmällä voi mitata vain tutkittavan analyytin. [19, s. 9.]

5.3.4 Oikeellisuus

Oikeellisuus kertoo, kuinka lähellä mitattu arvo on todellista arvoa. Mittauksia tulee tehdä pitkällä aikavälillä, jotta eri muuttujien mahdolliset vaikutukset saa-

daan selville. Kun tulos on pienempi tai suurempi kuin todellinen arvo, määrittämisessä on systemaattista virhettä. Systemaattista virhettä voi esiintyä mm. virheellisen kalibroinnin tai määrittäsolosuhteiden muuttumisen seurauksena. [19, s. 33.] Jos oikeellisuus on hyvä, mitatut tulokset ovat lähellä todellista arvoa eli systemaattinen virhe on pieni.

5.3.5 Täsmällisyys

Kun tuloksia tarkastellaan lyhyellä aikavälillä, käytetään käsitettä toistettavuus. Mittaustulosten yhtenäisyyttä pidemmällä aikavälillä kuvataan uusittavuudella. Mittaustulokset tehdään samalla menetelmässä saman tai eri tekijän toimesta sekä samoilla tai eri mittalaitteilla samassa paikassa. [19, s. 40.] Jos toistettavuus ja uusittavuus ovat hyviä, hajonta eli satunnaisvirhe on pieni.

5.3.6 Mittausalue

Kvantitatiiviselle menetelmälle tulee määrittää mittausalue, joka määrittää analyytin pitoisuusalueen, jolla menetelmää voidaan hyväksytysti käyttää. Rajoittava tekijä mittausalueen alussa on menetelmän määrittämisraja kvantitatiivisissä määrittämissä. Mittausalueen lopussa rajoittava tekijä on mittauslaitteen kyky havaita mitattavan analyytin pitoisuuden vaihtelu. [19, s. 16.]

5.3.7 Toteamis- ja määrittämisraja

Toteamisrajalla tarkoitetaan sitä pitoisuutta, jolla todetaan, sisältääkö näyte tutkittavaa analyyttiä vai ei. Pitoisuuden tulee myös erota merkittävästi nollanäytteen pitoisuudesta. [19, s. 29.]

Määrittämisrajalla tarkoitetaan sitä pitoisuutta, jolla analyytti voidaan todentaa näytteessä hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. Pieniä pitoisuuksia määrittäessä on tärkeää pystyä luotettavasti osoittamaan, että menetelmä pystyy havaitsemaan tutkittavan analyytin. [19, s. 29.]

5.3.8 Stabiilisuus

Tutkittavan analyysin stabiilisuutta matriisissa arvioidaan kontrollinäytteillä. Stabiilisuutta mitataan matalilla ja korkeilla pitoisuustasoilla, joita verrataan vertailukohteina oleviin referenssimateriaaleihin. [21.]

5.3.9 Häiriönsietokyky

Analyysimenetelmän luotettavuutta mitataan myös arvioimalla menetelmän häiriönsietokykyä. Testiolosuhteiden tai näytteeseen tehtävien pienten muutosten ei tulisi vaikuttaa tuloksen oikeellisuuteen. Menetelmän häiriöalttiudelle ei ole olemassa todellisia arvoja, vaan menetelmälle tehdään tahallisesti pieniä muutoksia, joiden vaikutuksia voidaan tutkia. [19, s. 50.]

5.3.10 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus arvioidaan yleensä 95 prosenttisella tilastollisella todennäköisyydellä, jolla ilmoitetaan todellisten arvojen vaihteluväli. Mittausepävarmuutta arvioitaessa otetaan huomioon kaikki tekijät, jotka voivat vaikuttaa analyysitulokseen. [22.]

Mittausepävarmuutta arvioidaan määrittämällä vertailumateriaaleja sekä kontrollinäytteitä, jotta systemaattinen virhe saadaan selville. Satunnaista virhettä arvioidaan varsinaisten näytteiden rinnakkaismääritysten avulla. [19, s. 53.]

6 Tulokset

Päivittäiset tulokset koottiin yhtiön valmiiksi laadittuihin Microsoft Excel -taulukoihin. Taulukoidut tulokset sekä valvontakortit on kerätty näytekohtaisesti liitteeseen 1.

Tulokset kirjattiin matriisikohtaisesti validointisuunnitelmaan laadittuun taulukkoon (liite 1). Toteamis- ja määritysraja määritettiin mittaamalla tyhjiä upokkaita yhden päivän aikana 10 kertaa oletuksena, että näytettä olisi punnittu 350 mg. Toteamisrajaksi saatiin 0,001 prosenttia ja määritysrajaksi 0,01 prosenttia. Toteamisraja laskettiin kaavan 1 mukaisesti ja määritysraja kaavan 2 mukaisesti Suomen ympäristökeskuksen ohjeella [23].

$$\textit{Toteamisraja} = \mu_B + 3s \quad (1)$$

$$\textit{Määritysraja} = \mu_B + 10s \quad (2)$$

joissa

μ_B = rinnakkaismääritysten keskiarvo

s = rinnakkaismääritysten otos

Lineaarisuutta, selektiivisyyttä ja mittausaluetta ei määritetty. Mittausalue perustuu laitevalmistajan ilmoittamaan alueeseen 0,008–30 mg. Näytteiden tulee olla kalibrointialueella ja selitysasteen R^2 tulee olla vähintään 0,9997.

Oikeellisuus

Tulosten oikeellisuutta eli systemaattista virhettä mitattiin ajamalla tunnettuja näytteitä kerran päivässä 10 päivän ajan. Tavoitearvo systemaattiselle virheelle kaikille matriiseille oli alle 0,5 prosenttia mutta tavoitteeseen ei päästy minkään matriisin osalta. Kivihillen ja turpeen tulokset olivat kuitenkin lähellä todellista arvoa eli systemaattinen virhe on pieni, joten tuloksien voidaan sanoa olevan suhteellisen oikeita. Kierrätys- ja biopolttoaineen systemaattiset virheet olivat suuria

verrattuna tavoitearvoihin. Taulukossa 2 on esitetty oikeellisuuden tulokset. Oikeellisuus laskettiin kaavan 3 mukaisesti Suomen ympäristökeskuksen ohjeella [23].

$$Bias = \frac{(X-\mu)}{\mu} * 100\% \quad (3)$$

jossa

X = mitattujen tulosten keskiarvo

μ = todellinen arvo

Taulukko 2 Validointiparametrinä oikeellisuus, matriisit kivihiili, turve, bio- ja kierrätyspolttoaine. Kaikille matriiseille tavoitearvo oli < 0,5 prosenttia.

Validointiparametri	Matriisi	Tavoite	Tulos	Aineisto, johon tulos perustuu
Oikeellisuus	Kivihiili	<0,5	5,04 %	KN97, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
	Turve		0,90 %	KN118, valvontakortti 7.9.-18.11.2021
			4,01 %	KN114, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
			63,5 %	KN115, valvontakortti 17.9.-19.11.2021
Kierrätyspolttoaine	17,9 %	KN108, valvontakortti 17.9.-18.11.2021		

Toistettavuus ja sisäinen uusittavuus

Toistettavuutta mitattiin ajamalla validointinäytteitä saman päivän aikana 10 kertaa ja sisäistä uusittavuutta mitattiin ajamalla näytteitä 10 päivän ajan. Tavoitearvo kaikille matriiseille toistettavuuden suhteen oli alle 1 prosentti ja sisäiselle uusittavuudelle alle 2 prosenttia. Kivihiilen ja turpeen tulokset olivat joko tavoite-

tearvoissa tai hyvin lähellä tavoitetta. Tuloksissa on pientä hajontaa mutta voidaan todeta, että matriisien toistettavuus ja sisäinen uusittavuus ovat hyviä. Kierrätys- ja biopolttoaineiden toistettavuus ja sisäinen uusittavuus olivat myös suhteellisen pieniä, joskin hieman suurempia kuin kivihiilen ja turpeen hajonnat. Taulukossa 3 on esitetty toistettavuuden tulokset ja taulukossa 4 sisäisen uusittavuuden tulokset. Toistettavuus laskettiin yhden päivän tuloksista ja sisäinen uusittavuus 10 eri päivän tuloksista kaavan 4 mukaisesti Suomen ympäristökeskuksen ohjeella [23].

$$RSD = \frac{s}{X} * 100\% \quad (4)$$

Taulukko 3 Validointiparametrinä toistettavuus, matriisit kivihiili, turve, bio- ja kierrätyspolttoaine. Kaikille matriiseille tavoitearvo oli < 1 prosentti.

Validointiparametri	Matriisi	Tavoite	Tulos	Aineisto, johon tulos perustuu
Toistettavuus	Kivihiili	<1	2,21 %	KN97, NCS FC 28108, 10x
	Turve Biopolttoaine		0,87 %	KN118, 10x
			2,31 %	KN114, 10x
			5,48 %	KN115, DCC wood chips 10x
Kierrätyspolttoaine	5,30 %	KN108, 10x		

Taulukko 4 Validointiparametrinä sisäinen uusittavuus, matriisit kivihiili, turve, bio- ja kierrätyspolttoaine. Kaikille matriiseille tavoitearvo oli < 2 prosenttia.

Validointiparametri	Matriisi	Tavoite	Tulos	Aineisto, johon tulos perustuu
Sisäinen uusittavuus	Kivihiili	<2	1,82 %	KN97, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
	Turve Biopolttoaine		2,46 %	KN118, valvontakortti 7.9.-18.11.2021
			2,34 %	KN114, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
			4,33 %	KN115, valvontakortti 17.9.-19.11.2021
Kierrätyspolttoaine	7,06 %	KN108, valvontakortti 17.9.-18.11.2021		

Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuutta mitattiin ajamalla näytteitä 10 päivän ajan. Kivihiilen sekä turpeiden mittausepävarmuudet olivat tavoitearvoissa, ja kierrätyspolttoaineen mittausepävarmuus on hyvin lähellä tavoitetta. Biopolttoaineen mittausepävarmuus ei ole lähelläkään tavoitetta. Taulukossa 5 on esitetty mittausepävarmuudet. Mittausepävarmuus laskettiin kaavan 5 mukaisesti Suomen ympäristökeskuksen ohjeella [23].

$$u_c = \sqrt{(u_{RW})^2 + (u_{bias})^2} \quad (5)$$

jossa

u_{RW} = satunnaisvirhe

u_{bias} = systemaattinen virhe

Taulukko 5 Validointiparametrinä mittausepävarmuus, matriisit kivihiili, turve, bio- ja kierrätyspolttoaine. Kivihiilen tavoitearvo 10 prosenttia, turpeen tavoitearvo 15 prosenttia, biopolttoaineen tavoitearvo 30 prosenttia ja kierrätyspolttoaineen tavoitearvo 35 prosenttia.

Validointiparametri	Matriisi	Tavoite	Tulos	Aineisto, johon tulos perustuu
Mittausepävarmuus	Kivihiili	10	10,8 % 5,34 %	KN97, valvontakortti 17.9.-18.11.2021 KN118, valvontakortti 7.9.-18.11.2021
	Turve	15	9,34 %	KN114, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
	Biopolttoaine	30	127,3 %	KN115, valvontakortti 17.9.-19.11.2021
	Kierrätyspolttoaine	35	38,4 %	KN108, valvontakortti 17.9.-18.11.2021

Mittausepävarmuusarviot tehtiin yrityksen validointiohjeen mukaisesti mutta mittausepävarmuusarviointi suoritettiin vertailun vuoksi MUKit-ohjelmalla, joka perustuu Nordtestin TR 537 -oppaaseen. Matriisikohtaiset MUKit-raportit on koottu liitteeseen 3.

7 Yhteenveto

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida uusi Leco S832 –rikkianalyysaattori akkreditointia varten. Validointimittaukset suoritettiin syksyn 2021 aikana. Työn tavoitteena oli testata standardimenetelmän toimivuus rikin määrittämiselle uudella Leco S832 -rikkianalyysaattorilla kiinteistä polttoaineista sekä osoittaa tulosten luotettavuus.

Tulosten oikeellisuutta, toistettavuutta, laboratorion sisäistä uusittavuutta sekä mittausepävarmuutta arvioitiin analysoimalla sertifioituja vertailumateriaaleja sekä laboratorion omia validointiin valittuja laadunvalvontanäytteitä.

Validoinnin tuloksena voidaan todeta, että analysointimetodi soveltuu kivihiilen ja turpeen rikin analysoimiselle. Bio- ja kierrätyspolttoaineiden osalta validointia tulee jatkaa. Menetelmään tulee tehdä muutoksia ainakin kierrätyspolttoaineiden analysoimista varten, sillä tulokset olivat systemaattisesti joko liian korkeita tai matalia.

Lähteet

- 1 Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M., Kurki-Suonio, I. 2002. Poltto ja palaminen. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 2 Hämäläinen, J., Makkonen, P., 2003. Leijupolttoteknologia: vihreää energiaa. Valtion tieteellinen tutkimuskeskus (VTT). Verkkoaineisto. <<http://ppom.mbnet.fi/PDF/R.Y.pdf>>. Luettu 27.12.2021.
- 3 Vesanto, P., Hiltunen, M., Moilanen, A., Kaartinen, T., Laine- Ylijoki, J., Sipilä, K., Wilen, C., 2007. Kierrätyspolttoaineiden ominaisuudet ja käyttö. Selvitys kierrätyspolttoaineiden laatuominaisuuksista ja soveltuvuudesta leijupolttoon. Valtion tieteellinen tutkimuskeskus (VTT). Verkkoaineisto. <<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2007/T2416.pdf>>. Luettu 27.12.2021.
- 4 Valtion tieteellinen tutkimuskeskus (VTT). LIPASTO liikenteen päästöt. Tieliikenne, Rikkidioksidi SO₂. Verkkoaineisto. <<http://lipasto.vtt.fi/liisa/so2s.htm>>. Luettu 27.12.2021.
- 5 Työterveyslaitos, 15.8.2014. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Rikkidioksidi - tiivistelmä. Verkkoaineisto. <<https://www.ttl.fi/ova/trikdiok.html>>. Luettu 28.12.2021.
- 6 Tilastokeskus. Käsitteet, Rikkidioksidi (SO₂). Verkkoaineisto. <<https://www.stat.fi/meta/kas/rikkidioksidi.html>>. Luettu 27.12.2021.
- 7 Työturvallisuussäännöksiä valmisteleva neuvottelukunta. Työsuojelu, 31.8.2016. Rikkidioksidi. Verkkoaineisto. <<https://www.tyosuojelu.fi/documents/14660/6121701/Rikkidioksidi2016.pdf/ff42c6c7-cf43-986d-2c7e-8334ff206f0b>>. Luettu 27.12.2021.
- 8 Työterveyslaitos, 24.5.2021. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet: Rikkidioksidi. Verkkoaineisto. <<https://www.ttl.fi/ova/rikkidio.html>>. Luettu 28.12.2021.
- 9 Päästöjä. Rikkidioksidi (SO₂). Verkkoaineisto. <http://www.ymparisto.fi/miljo/html/utslapp_fi.html>. Luettu 7.1.2022.
- 10 Ilmatieteen laitos. Rikkidioksidi. Verkkoaineisto. <<https://www.ilmatieteenlaitos.fi/rikkidioksidi>>. Luettu 27.12.2021.
- 11 Salmi, J., Laukkanen, E., Latikka, J. Ilmatieteen laitos, 2017. Ilmanlaatuselvitys. Piipunkorkeuden mitoitus 1–5 MW energiantuotantoyksiköissä.

- Verkkoaineisto. <http://expo.fmi.fi/aqes/public/Piipunkorkeuden_mitoitus_1-5_MW_energiantuotantoyksikoissa_2017.pdf>. Luettu 7.1.2022.
- 12 Hiilitieto. Rikin ja typen oksidit. Verkkoaineisto. <<https://hiilitieto.fi/hiilitietoa/hiilen-haitat/rikin-ja-typen-oksidit/>>. Luettu 8.1.2022.
 - 13 LECO Analytical Science Instruments. 832 Series Combustion. Verkkoaineisto. <<https://www.leco.com/product/832>>. Luettu 10.1.2022.
 - 14 Figaro Engineering Inc. Operating principle -NDIR-type gas sensor. Verkkoaineisto. <<https://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/ndir-type.html>>. Luettu 7.1.2022.
 - 15 ResearchGate. Schematic of a typical NDIR sensor. Verkkoaineisto. <https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-typical-NDIR-sensor-The-sensor-consists-of-an-infrared-broadband-source_fig1_336173057>. Luettu 7.1.2022.
 - 16 EVIRA. Validointiohjeet, 1997. Verkkoaineisto. <https://oma.metropolia.fi/delegate/download_workspace_attachment/6869193/EVIRA%20Validointiohjeet%201997.pdf>. Luettu 17.1.2022.
 - 17 Menditta, Patriarca, Magnusson. Understanding the meaning of accuracy, trueness and precision. *Accred Qual Assur*, 2007 12: 45–47.
 - 18 Matveinen, K., Isotalo, H., Kantanen, M-L., Mäkinen, I., Nuotio, K., Pohjola, V., Riutta, O., Venäläinen, E-R., Ehder, T. (toim.). Hirvi, T., Komppa, V., Linko, S., Nieminen, J., Vartiainen, T. & Walden, J. 2005. *Kemian metrologian opas, julkaisu 6/2005*. Helsinki: Mittatekniikan keskus.
 - 19 Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. & Marjanen, J. (toim.). 1996. *Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin*. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus.
 - 20 Suomen Standardoimisliitto SFS, SFS-ISO 8466-1, Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function, 1996.
 - 21 Hägg, M., Valtion tieteellinen tutkimuskeskus (VTT). *Validoinnin suunnittelun opas*, 2016. Verkkoaineisto. <<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T276.pdf>>. Luettu 8.1.2022.
 - 22 Jaarinen, S., Niiranen J. 2008. *Laboratorion analyysitekniikka*, 5.–6. painos. Helsinki: Edita Prima Oy.

- 23 Eurachem/Citac Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition, 2012. Verkkoaineisto. <https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf>. Luettu 20.2.2022.

Tulokset

Validointiparametri	Matriisi	Tavoite	Tulos	Aineisto, johon tulos perustuu
Selektiivisyys	ei tehty	ei tehty	ei tehty	ei tehty
Oikeellisuus	Kivihiili	<0,5	5,04 %	KN97, valvontakortti 17.9.-18.11.2021 KN118, valvontakortti 7.9.-18.11.2021 KN114, valvontakortti 17.9.-18.11.2021 KN115, valvontakortti 17.9.-19.11.2021 KN108, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
	Turve		0,90 %	
	Biopolttoaine		4,01 %	
	Kierrätyspolttoaine		63,5 %	
Toistettavuus	Kivihiili	<1	2,21 %	KN97, NCS FC 28108, 10x KN118, 10x KN114, 10x KN115, DCC wood chips 10x KN108, 10x
	Turve		0,87 %	
	Biopolttoaine		2,31 %	
	Kierrätyspolttoaine		5,48 %	
Sisäinen uusittavuus	Kivihiili	<2	5,30 %	KN97, valvontakortti 17.9.-18.11.2021 KN118, valvontakortti 7.9.-18.11.2021 KN114, valvontakortti 17.9.-18.11.2021 KN115, valvontakortti 17.9.-19.11.2021 KN108, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
	Turve		1,82 %	
	Biopolttoaine		2,46 %	
	Kierrätyspolttoaine		2,34 %	
Sisäinen uusittavuus	Kivihiili	<2	4,33 %	KN97, valvontakortti 17.9.-18.11.2021 KN118, valvontakortti 7.9.-18.11.2021 KN114, valvontakortti 17.9.-18.11.2021 KN115, valvontakortti 17.9.-19.11.2021 KN108, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
	Turve		1,82 %	
	Biopolttoaine		2,46 %	
	Kierrätyspolttoaine		2,34 %	

Mittausepävarmuus	Kivihili	10	10,8 %	KN97, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
			5,34 %	KN118, valvontakortti 7.9.-18.11.2021
	Turve	15	9,34 %	KN114, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
	Biopolttoaine	30	127,3 %	KN115, valvontakortti 17.9.-19.11.2021
	Kierrätyspolttoaine	35	38,4 %	KN108, valvontakortti 17.9.-18.11.2021
Toteamisraja	Kiinteät polttoaineet		0,001 m-%	Määritetty mittaamalla blankkiupokkaita 10x. Hajonta x 3. Oletuksena, että näytettä olisi punnittu 350 mg.
Määrittysraja	Kiinteät polttoaineet		0,01 m-%	Määritetty mittaamalla blankkiupokkaita 10x. Hajonta x 10. Oletuksena, että näytettä olisi punnittu 350 mg.
Lineaarisuus	Kiinteät polttoaineet			Ei määritetty. Kalibrointi tehdään laitekirjan mukaisesti. Kalibroinnin R ² tulee olla 0,9997. Näytteiden oltava kalibrointi-alueella.
Mittausalue	Kiinteät polttoaineet			Ei määritetty. Mittausalue perustuu laitevalmistajan ilmoitukseen (0,008–30 mg). Kalibrointi tehdään laitekirjan mukaisesti. Kalibroinnin R ² tulee olla 0,9997. Näytteiden oltava kalibrointi-alueella.
Herkkyys	Suoran kulmakertoimet	Suoran kulmakertoimet	Suoran kulmakertoimet	Kalibroinnin yhteydessä suoran kulmakertoimet.

Määrittys- ja ilmoitusraja

pvm:	20.9.2021	
Tekijä:	mariak	
Tulokset ajalta:	SAMAN PÄIVÄN AIKANA	
Itse tehty/kaupallinen		
m%	0,00	
Materiaalin epävarm.%	5,00	
1	-0,000627	
2	0,000036	
3	-0,0000476	
4	0,0000542	
5	0,000441	
6	0,000242	
7	0,000694	
8	0,000504	
9	-0,0000446	
10	0,000965	
	ka	0,00
	Sd	0,00
	tarkkuus %	#JAKO/0!
	RSD% (Toistettavuus %)	203,40
	Systemaattinen virhe %	#JAKO/0!
	Detektointiraja, 3x hajonta	0,001
	Ilmoitusraja, 7x hajonta	0,003
	Ilmoitusraja, 10x hajonta	0,005

Kuva 1 Määrittys- ja ilmoitusraja määritettiin mittaamalla blankkiupokkaita saman päivän aikana 10 kertaa.

KN97

TOISTETTAVUUS

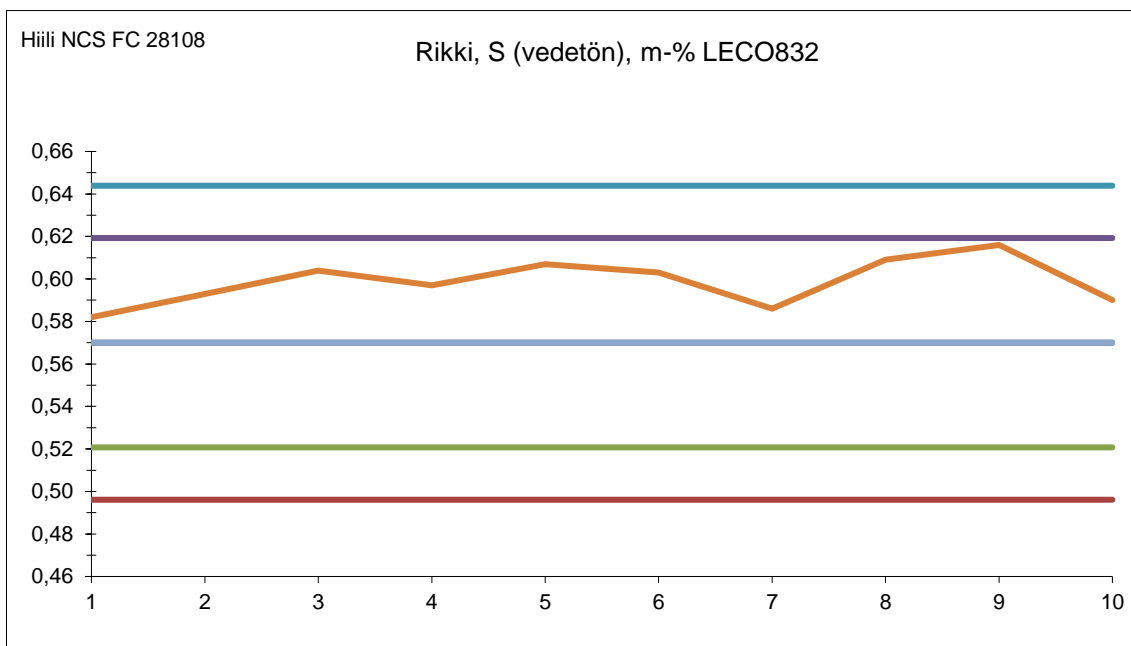
pvm: 20.9.2021
Tekijä: mariak
Tulokset ajalta: SAMAN PÄIVÄN AIKANA

Kaupallinen		<i>Hilli, NCS FC 28108</i>
	m%	0,570
	Materiaalin epävarm.%	7,02
1		0,613
2		0,589
3		0,585
4		0,586
5		0,572
6		0,574
7		0,574
8		0,572
9		0,564
10		0,597
	ka	0,583
	Sd	0,01
	tarkkuus %	2,21
	RSD% (Toistettavuus %)	2,50
	Systemaattinen virhe %	2,21

Kuva 2 KN97 kivihiilen toistettavuus RSD%.

NCS FC 28108, kivihiili, 2016								
Analyysikosteus 1,731 30.8.21/mariak								
Hajonta ASTM4239								
		0,0246277	=g37/3					
Mittausno	ka-3s	ka-2s	ka	ka+2s	ka+3s	Rikki, m-%		Tavoitearvo
						tulos	pvm/tekijä	
1	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,582	17.9.21/mariak, kalibroitu	0,57
2	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,593	22.9.21/mariak	0,57
3	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,604	15.10.21/mariak	0,57
4	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,597	26.10.21/mariak	0,57
5	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,607	27.10.21/mariak	0,57
6	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,603	28.10.21/mariak	0,57
7	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,586	11.11.21/mariak	0,57
8	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,609	12.11.21/mariak	0,57
9	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,616	15.11.21/mariak	0,57
10	0,50	0,52	0,57	0,62	0,64	0,590	18.11.21/mariak	0,57
Mittausepävarmuus						10,76		
Keskiarvo						0,599		
Hajonta						0,011		
Syst. virhe %						5,04		
Satun. Virhe %						1,82		
ASTM D4239 R (sd)						0,074		
ASTM D4239 R (sd), %						13,0		
min						0,58		
max						0,62		
erotus						0,03		

Kuva 3 KN97 kivihiilen mittausepävarmuus, oikeellisuus (syst. virhe %) ja sisäinen uusittavuus (satun. virhe %).



Kuva 4 KN97 kivihiilen valvontakortti.

KN108

TOISTETTAVUUS

pvm:	24.9.21/mariak
Tekijä:	mariak
Tulokset ajalta:	SAMAN PÄIVÄN AIKANA

Itse tehty		<i>REF KN108,oma</i>
m%, IC:ltä		0,463
Materiaalin epävarm.%		10,00
1		0,577
2		0,586
3		0,586
4		0,598
5		0,607
6		0,548
7		0,55
8		0,513
9		0,542
10		0,544
	ka	0,57
	Sd	0,03
	tarkkuus %	22,05
	RSD% (Toistettavuus %)	5,30
	Systemaattinen virhe %	22,05

Kuva 5 KN108 kierrätyspoltoaineen toistettavuus RSD%.

KN0108, 19YK00329 laadunvalvontanäyte

Analyyssikosteus 3,423 m-%, 6.4.21/Laris

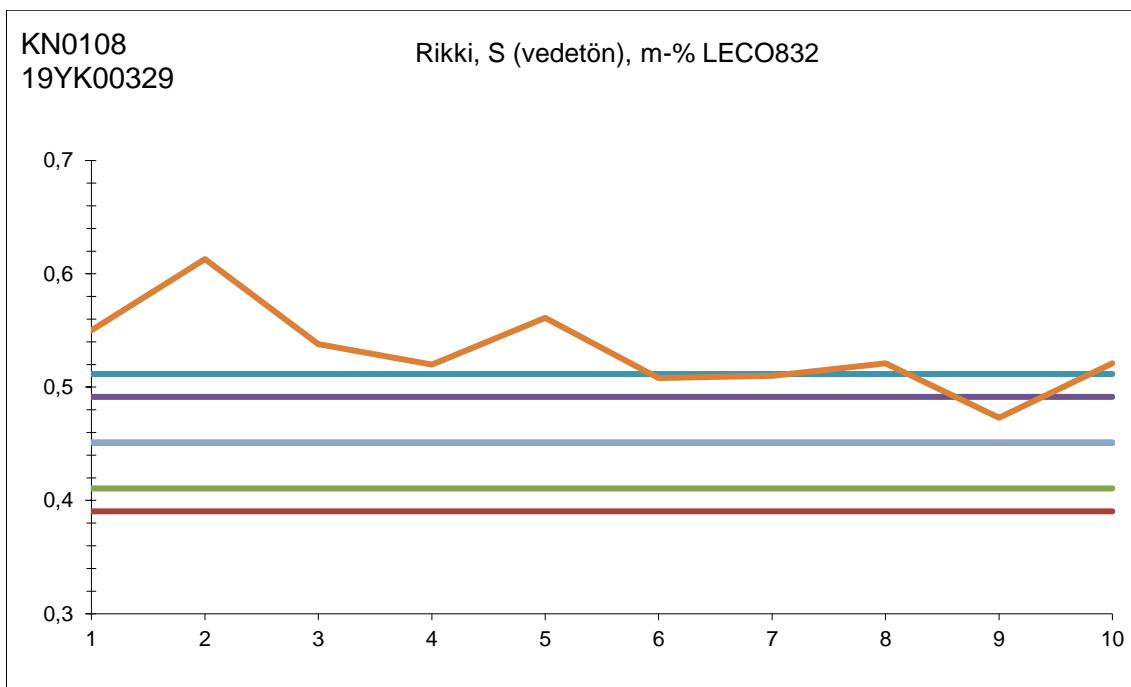
Analyyssikosteus 4,163, 30.8.21/mariak

Keskiarvo mittauksista 29.9.-18.11.21 IC:ltä

Hajonta ASTM D4239

Mittausnr	Hajonta		=g38/3	Rikki, m-%			Tavoitearvo	Purkin nro	
	ka-3s	ka-2s		ka	ka+2s	ka+3s			tulos
		0,020							
1	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,55	17.9.21/mariak, kalibroitu	0,45	4
2	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,61	22.9.21/mariak	0,45	4
3	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,54	15.10.21/mariak	0,45	4
4	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,52	26.10.21/mariak	0,45	4
5	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,56	27.10.21/mariak	0,45	4
6	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,51	28.10.21/mariak	0,45	4
7	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,51	11.11.21/mariak	0,45	4
8	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,52	12.11.21/mariak	0,45	4
9	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,47	15.11.21/mariak	0,45	4
10	0,39	0,41	0,45	0,49	0,51	0,52	18.11.21/mariak	0,45	4
			Mittausepävarmuus			38,41			
			Keskiarvo			0,532			
			Hajonta			0,038			
			Syst. virhe %			17,85			
			Satun. Virhe %			7,06			
			ASTM D4239 R (sd)			0,061			
			ASTM D4239 R (sd), %			13,4			
			min			0,47			
			max			0,61			
			erotus			0,14			

Kuva 6 KN108 kierrätyspolttoaineen mittausepävarmuus, oikeellisuus (syst. virhe %) ja sisäinen toistettavuus (satun. virhe %).



Kuva 7 KN108 kierrätyspolttoaineen valvontakortti.

KN114

TOISTETTAVUUS

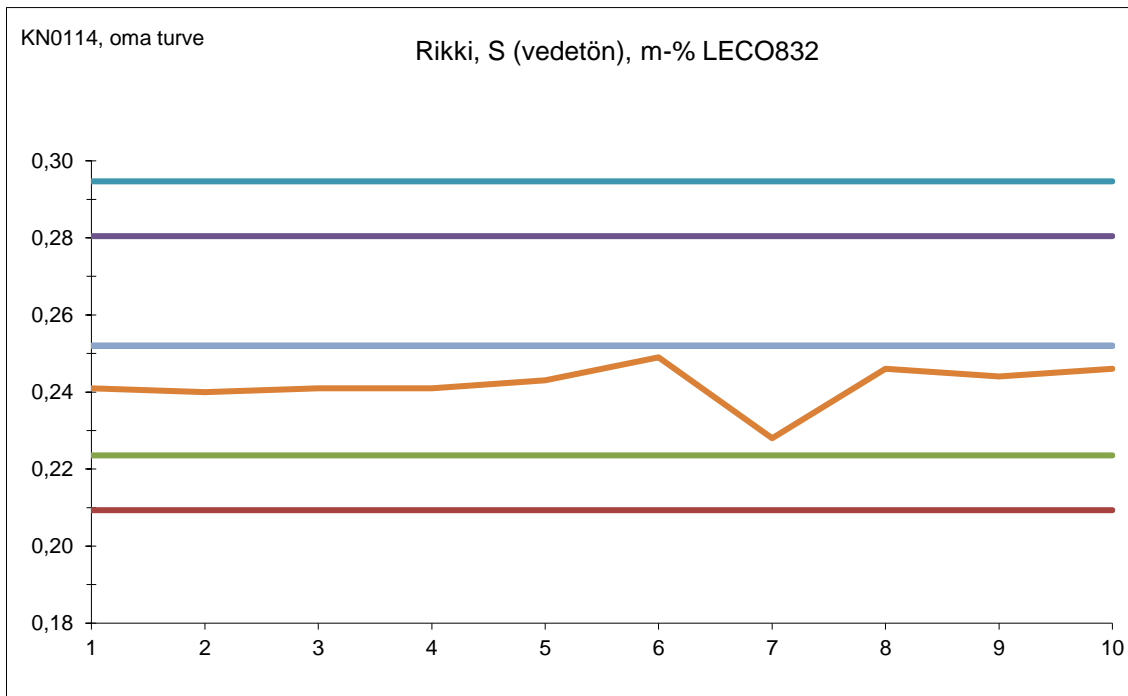
pvm: 24.9.21/mariak
Tekijä: mariak
Tulokset ajalta: SAMAN PÄIVÄN AIKANA

Itse tehty		<i>Turve KN114, oma</i>
m%, SC 144DR (1 tulos)		0,242
Materiaalin epävarm.%		10,00
1		0,228
2		0,223
3		0,236
4		0,233
5		0,231
6		0,228
7		0,238
8		0,241
9		0,236
10		0,232
	ka	0,23
	Sd	0,01
	tarkkuus %	3,88
	RSD% (Toistettavuus %)	2,31
	Systemaattinen virhe %	-3,88

Kuva 8 KN114 turpeen toistettavuus RSD%.

KN0114 turve, oma sekoitus										
Analyysikosteus 4,693 25.1.21/JONY					Keskiarvo 4.2.-31.8.21 TEVO0002.					
Analyysikosteus 5,621 30.8.21/mariak										
Hajonta ASTM D4239										
Mittausnr	Hajonta		=g38/3	Rikki, m-%					Tavoitearvo	Purkin nro
	ka-3s	ka-2s	ka	ka+2s	ka+3s	tulos	pvm/tekijä			
1	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,241	17.9.21/mariak, kalibroitu	0,252		
2	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,240	22.9.21/mariak	0,252		
3	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,241	15.10.21/mariak	0,252		
4	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,241	26.10.21/mariak	0,252		
5	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,243	27.10.21/mariak	0,252		
6	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,249	28.10.21/mariak	0,252		
7	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,228	11.11.21/mariak	0,252		
8	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,246	12.11.21/mariak	0,252		
9	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,244	15.11.21/mariak	0,252		
10	0,209	0,224	0,252	0,280	0,295	0,246	18.11.21/mariak	0,252		
Mittausepävarmuus						9,34				
Keskiarvo						0,242				
Hajonta						0,006				
Syst. virhe %						-4,01				
Satun. Virhe %						2,34				
ASTM D4239 R (sd)						0,043				
ASTM D4239 R (sd), %						16,9				
min						0,23				
max						0,25				
erotus						0,02				

Kuva 9 KN114 turpeen mittausepävarmuus, oikeellisuus (syst. virhe %) ja sisäinen uusittavuus (satun. virhe %).



Kuva 10 KN114 turpeen valvontakortti.

KN115

TOISTETTAVUUS

pvm:	24.9.21/mariak
Tekijä:	mariak
Tulokset ajalta:	SAMAN PÄIVÄN AIKANA

Kaupallinen		BIO KN115, DCC
m%, wood chips		0,032
Materiaalin epävarm.%		10,00
1		0,0568
2		0,0521
3		0,0504
4		0,0504
5		0,0487
6		0,0501
7		0,0485
8		0,049
9		0,0467
10		0,0488
	ka	0,05
	Sd	0,00
	tarkkuus %	55,26
	RSD% (Toistettavuus %)	5,48
	Systemaattinen virhe %	55,26

Kuva 11 KN115 biopolttoaineen toistettavuus RSD%.

KN0115 DCC 1011e Wood Chips otettu käyttöön 26.4.2021/elsh

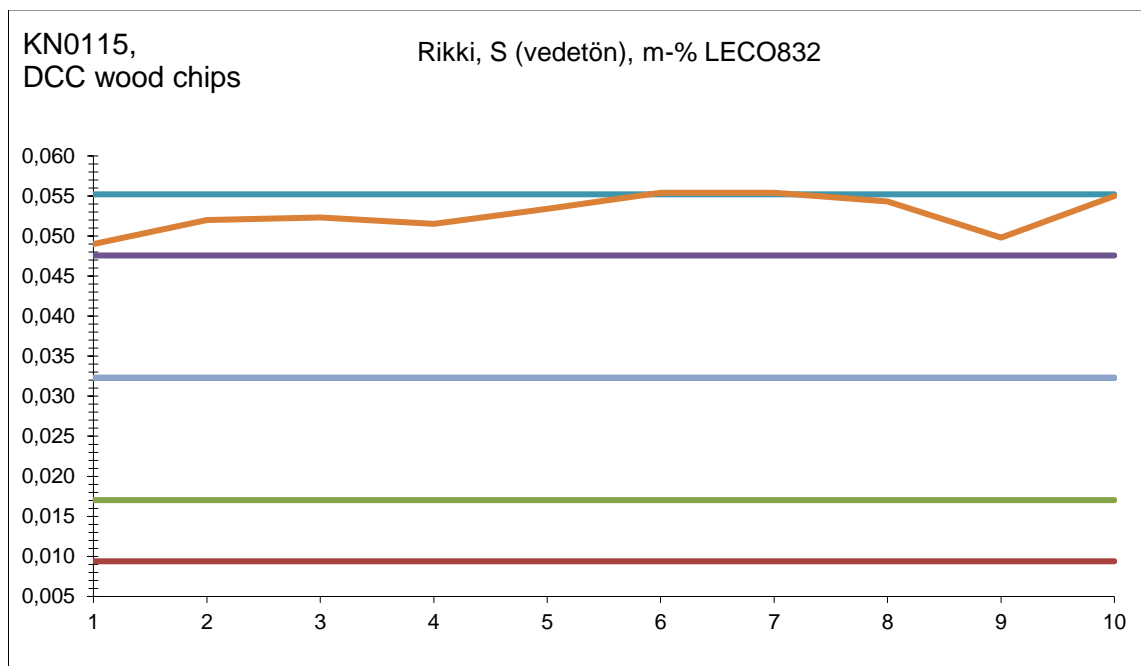
Analyyssikosteus 5,565 26.4.21/kerli

Analyyssikosteus 6,145 30.8.21/mariak

Keskiarvo DCC ilmoitettu arvo

Hajonta ASTM D4239						Rikki, m-%			Tavoitearvo	Purkin nro
Mittausnr	ka-3s	ka-2s	ka	ka+2s	ka+3s	tulos	pvm/tekijä			
	Hajonta 0,0076		=g38/3							
1	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,049	17.9.21/mariak, kalibroitu	0,032		
2	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,052	22.9.21/mariak	0,032		
3	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,052	26.10.21/mariak	0,032		
4	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,052	27.10.21/mariak	0,032		
5	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,053	28.10.21/mariak	0,032		
6	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,055	11.11.21/mariak	0,032		
7	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,055	12.11.21/mariak	0,032		
8	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,054	15.11.21/mariak	0,032		
9	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,050	18.11.21/mariak	0,032		
10	0,009	0,017	0,032	0,048	0,055	0,055	19.11.21/mariak	0,032		
Mittausepävarmuus						127,30				
Keskiarvo						0,053				
Hajonta						0,002				
Syst. virhe %						63,50				
Satun. Virhe %						4,33				
ASTM D4239 R (sd)						0,023				
ASTM D4239 R (sd), %						70,9				
min						0,05				
max						0,06				
erotus						0,01				

Kuva 12 KN115 biopolttoaineen mittausepävarmuus, oikeellisuus (syst. virhe %) ja sisäinen uusittavuus (satun. virhe %).



Kuva 13 KN115 biopolttoaineen valvontakortti.

KN118

TOISTETTAVUUS

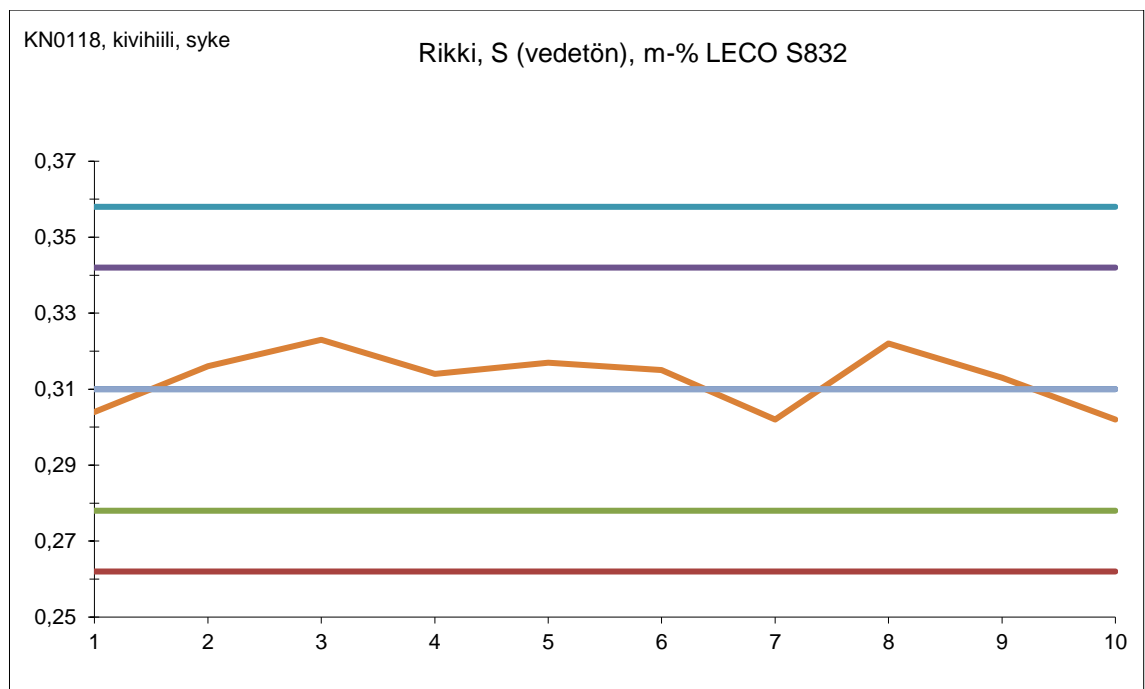
pvm: 20.9.2021
Tekijä: mariak
Tulokset ajalta: SAMAN PÄIVÄN AIKANA

Itse tehty		Hiili KN118, syke
m%, SC 144DR (1 tulos)		0,310
Materiaalin epävarm.%		2,00
1		0,302
2		0,303
3		0,308
4		0,303
5		0,309
6		0,309
7		0,308
8		0,306
9		0,308
10		0,306
	ka	0,31
	Sd	0,00
	tarkkuus %	1,23
	RSD% (Toistettavuus %)	0,87
	Systemaattinen virhe %	-1,23

Kuva 14 KN118 kivihiilen toistettavuus RSD%.

KN0118 hiili, syke									
Analyysikosteus 3,814 1.9.21/solv									
Hajonta ASTM D4239									
Mittausnr	Hajonta		=g38/3	Rikki, m-%			Tavoitearvo		Purkin nro
	ka-3s	ka-2s	ka	ka+2s	ka+3s	tulos	pvm/tekijä		
1	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,304	17.9.21/mariak, kalibroitu	0,310	
2	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,316	21.9.21/mariak	0,310	
3	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,323	15.10.21/mariak	0,310	
4	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,314	26.10.21/mariak	0,310	
5	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,317	27.10.21/mariak	0,310	
6	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,315	28.10.21/mariak	0,310	
7	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,302	11.11.21/mariak	0,310	
8	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,322	12.11.21/mariak	0,310	
9	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,313	15.11.21/mariak	0,310	
10	0,262	0,278	0,310	0,342	0,358	0,302	18.11.21/mariak	0,310	
Mittausepävarmuus						5,34			
Keskiarvo						0,313			
Hajonta						0,008			
Syst. virhe %						0,90			
Satun. Virhe %						2,46			
ASTM D4239 R (sd)						0,048			
ASTM D4239 R (sd), %									
min						0,30			
max						0,32			
erotus						0,02			

Kuva 15 KN118 kivihiilen mittausepävarmuus, oikeellisuus (syst. virhe %) ja sisäinen uusittavuus (satun. virhe%).



Kuva 16 KN118 kivihiilen valvontakortti.

20YK00479

REF 20YK00479

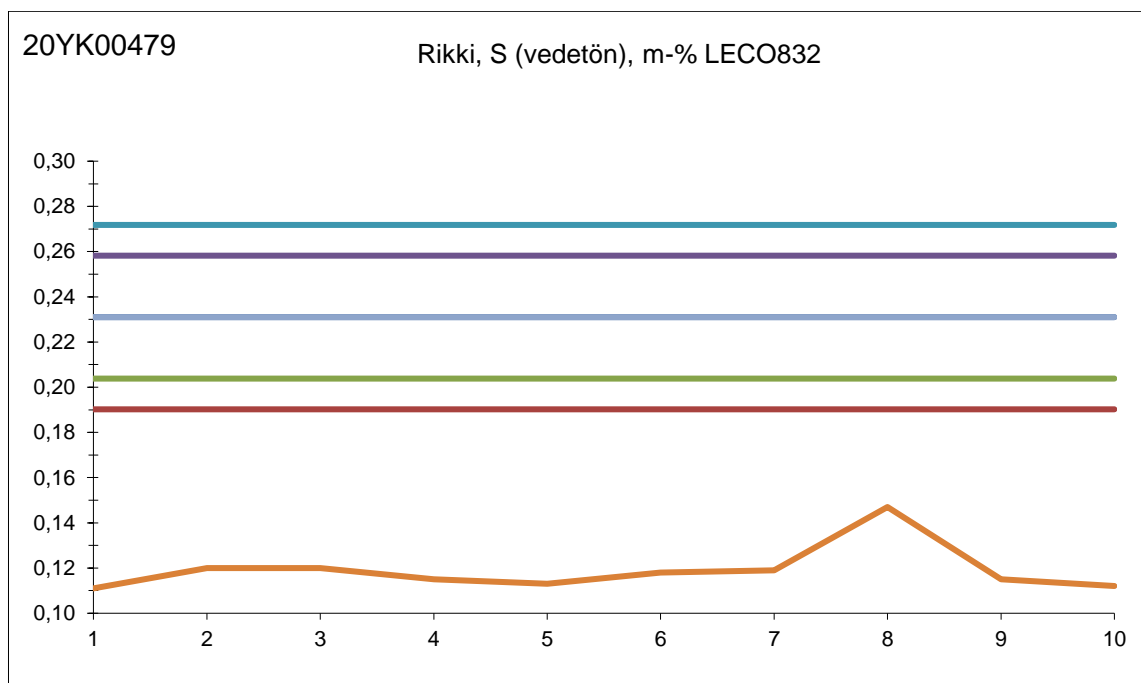
Analysikosteus 1,624 m-%, 18.11.20/Laris

Analysikosteus 2,691 30.8.21/mariak

Keskiarvo Leco SC 144DR mittaus 12.11.20/Laris

Hajonta		ASTM D4239		=g38/3		Rikki, m-%		Tavoitearvo
Mittausnr	ka-3s	ka-2s	ka	ka+2s	ka+3s	tulos	pvm/tekijä	
		0,014						
1	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,11	17.9.21/mariak, kalibroitu	0,23
2	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,12	22.9.21/mariak	0,23
3	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,12	15.10.21/mariak	0,23
4	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,12	26.10.21/mariak	0,23
5	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,11	27.10.21/mariak	0,23
6	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,12	28.10.21/mariak	0,23
7	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,12	11.11.21/mariak	0,23
8	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,15	12.11.21/mariak	0,23
9	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,12	15.11.21/mariak	0,23
10	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,11	18.11.21/mariak	0,23
Mittausepävarmuus						98,53		
Keskiarvo						0,119		
Hajonta						0,010		
Syst. virhe %						-48,48		
Satun. Virhe %						8,72		
ASTM D4239 R (sd)						0,041		
ASTM D4239 R (sd), %						17,7		
min						0,11		
max						0,15		
erotus						0,04		

Kuva 17 20YK00479 mittausepävarmuus, oikeellisuus (syst. virhe %) ja sisäinen uusittavuus (satun. virhe %).



Kuva 18 20YK00479 kierrätyspolttoaineen valvontakortti.

20YB01671

20YB01671, kierrätyspuu

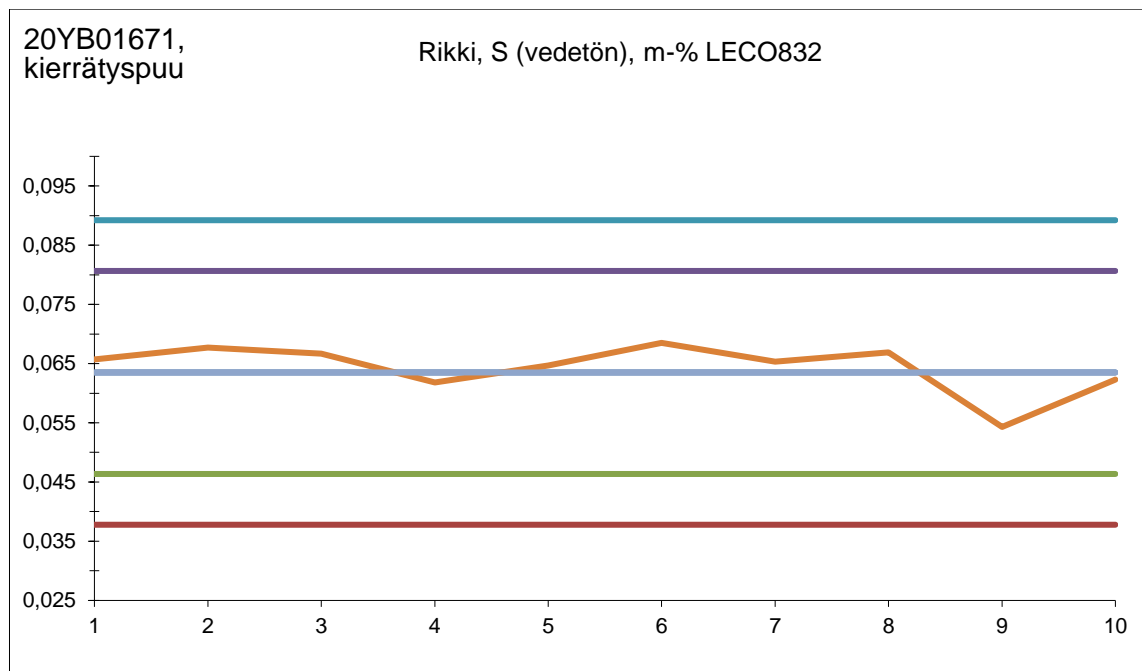
Analyysikosteus 2,944 18.11.20/laris

Analyysikosteus 6,481 30.8.21/mariak

Keskiarvo Leco SC 144DR 18.11.20/laris

Hajonta ASTM D4239		=g38/3					Rikki, m-%		Tavoitearvo
Mittausnr	ka-3s	ka-2s	ka	ka+2s	ka+3s	tulos	pvm/tekijä		
	Hajonta	0,0086							
1	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,07	17.9.21/mariak, kalibroitu	0,064	
2	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,07	22.9.21/mariak	0,064	
3	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,07	15.10.21/mariak	0,064	
4	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,06	26.10.21/mariak	0,064	
5	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,06	27.10.21/mariak	0,064	
6	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,07	28.10.21/mariak	0,064	
7	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,07	11.11.21/mariak	0,064	
8	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,07	12.11.21/mariak	0,064	
9	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,05	15.11.21/mariak	0,064	
10	0,038	0,046	0,064	0,081	0,089	0,06	18.11.21/mariak	0,064	
Mittausepävarmuus						13,23			
Keskiarvo						0,064			
Hajonta						0,004			
Syst. virhe %						1,40			
Satun. Virhe %						6,45			
ASTM D4239 R (sd)						0,026			
ASTM D4239 R (sd), %						40,5			
min						0,05			
max						0,07			
erotus						0,01			

Kuva 19 20YB01671 biopolttoaineen mittausepävarmuus, oikeellisuus (syst. virhe %) ja sisäinen uusittavuus (satun. virhe %).



Kuva 20 20YB01671 biopolttoaineen valvontakortti

Validointisuunnitelma

LECO S832 S-LAITTEEN VALIDOINTISUUNNITELMA

1 TARKOITUS

Laitteella määritetään polttoaineista rikkipitoisuudet.

Validoinnin tarkoituksena on validoida kiinteiden polttoaineiden S-pitoisuuksien määrittäminen. Validoinnista toimitetaan dokumentti FINAS:lle. Tämän jälkeen myös LECO832 laitteella tehtävät määrittäykset voidaan toimittaa akkreditoitusti.

2 LAITTEEN TOIMINTAPERIAATE

Näyte poltetaan happivirrassa 1350 °C:ssa rikkidioksidiksi. Rikkidioksidi ohjataan NDIR detektorille rikin määrittystä varten.

Laitteen mitta-alue

S: 0,008–30 mg absoluuttinen

Laitteelle tehdään asennuksen jälkeen kalibrointi. Kalibrointi uusitaan tarvittaessa.

3 VALIDOINTIIN KUULUVAT VAIHEET

Laitte ja siihen kuuluvat ohjelmit merkitään laiterakisteriin ennen validointia.

Analyysivälineille tehdään päivittäiset tarkastukset 3 punnoksella (n. 10 mg- 1000 mg).

Päivittäiset parametrisoitavat kertoimet kerätään omaan Excel-tilustukseen.

Laitteelle lähdetään tekemään validoinnin aikana laitekirjaa.

Menetelmäohje tehdään validoinnin yhteydessä.

Mittausepävarmuuteen liittyvä tieto tallennetaan Excel-laskentapohjaan.

4 VALIDOINTIIN KÄYTETTÄVÄT AINEET

Kalibrointi

Kalibrointi suoritetaan taulukon 1 mukaisesti, kun halutaan mitta-alueeksi 0–2,4 mg rikkiä. Jokaista standardia punnitaan kolme rinnakkaisesti.

Taulukko 1. Esimerkki S-kalibroinnista, jossa käytetty Lecon standardeja

<u>Standardi</u>	<u>Punnittava määrä, g</u>
502-680	punnitse noin 0,1
502-680	punnitse noin 0,2
502-670	punnitse noin 0,2
502-435	punnitse noin 0,3

Päivittäisen "drift" kertoimen määrittäminen**2. 502-680**

S: $0,37 \pm 0,03$ m-%, punnitaan noin 0,2 g

Päivittäinen tarkistus**3. 502-435**

S: $0,95 \pm 0,04$ m-%, punnitaan noin 0,2 g.

Validointiin**4. Kaupallinen referenssimateriaali, NCS FC 28108 coal KN97**

S: $0,57 \pm 0,04$ m-%

5. Kierrätyspolttoaine, KN108

S: 0,45 m-%, IC: Itä

6. Turve, KN114

S: 0,252 m-%, Leco SC 144DR 4.2.-31.8.21

7. Biopolttoaine, KN115, DCC

S: 0,032 m-%

8. Kivihiili, KN118 Syke

9 0,31 m-%

9. Biopolttoaine, 20YB01671

S: 0,064 m-%, Leco SC 144DR 18.11.20

10. Kierrätyspolttoaine, 20YK00479

S: 0,23 m-%

5 VALIDOINNIN SUORITUS

Validointiin käytettävistä polttoaineista määritetään kerran viikossa analyysi kosteuslämpökaapissa. Jos näyttää siltä, että tulokset poikkeaisivat toisistaan paljon, määritetään tarvittaessa analyysikosteus tiheämmin.

Polttoaineita punnitaan n. 200-300 mg määrittäksi. Jos rikkiä löytyy enemmän tai vähemmän, muutetaan punnitusmääriä vastaavasti. Turve, bio- ja kierrätyspolttoaine puristetaan tabletkiksi.

Ajetaan 10 tyhjää upokasta määrittämissä määrityksistä varten.

Ajetaan aineet 4-10 10 x peräkkäin samana päivänä. Lasketaan näiden tulosten avulla toistettavuus ja oikeellisuus eri matriiseille (synteettinen, kivihiili, turve, kierrätyspolttoaine ja biopolttoaine). Tulokset syötetään Excel-validointitaulukkoon.

Ajetaan tämän jälkeen kerran päivässä 10 päivän ajan aineet 4-10. Tulokset syötetään Excel-validointitaulukkoon. Näiden avulla lasketaan uusittavuus ja lopuksi mittausepävarmuudet.

Validointiparametri	Matriisi	Tavoite	Tulos	Aineisto, johon tulos perustuu
Selektiivisyys				
Oikeellisuus				
Toistettavuus				
Sisäinen uusittavuus				
Mittausepävarmuus				
Toteamisraja				
Määrittäysraja				
Lineaarisuus				
Mittausalue				
Herkyys				

MUKIT-raportit

MUKIT-raportti biopolttoaineelle

Nordtest Report

Page 1 of 1

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Measurand	21.2.2022																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,009 - 1 % Sample Type (Matrix): Biopolttoaine																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 10 Average concentration: 0,0527 % Standard deviation, s_{RW} : 4,01 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate series: 5 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,055 - 0,07 % Pooled standard deviation, s_r : 8,97 % $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 9,82 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>0,032 %</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>0,02 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,0527 %</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>4,01 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>64,69 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 64,70 \%$	i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,032 %	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,02 %	Measured concentration, c_i	0,0527 %	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	4,01 %	Number of Measurements, n_i	10	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	64,69 %	Period of measurements	-	Sample Type (Matrix)		Additional information		
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,032 %																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,02 %																						
Measured concentration, c_i	0,0527 %																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	4,01 %																						
Number of Measurements, n_i	10																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	64,69 %																						
Period of measurements	-																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 9,82 \%$ $u(bias) = 64,70 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 65,44 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 131 \%$																					

MUkit-raportti kierrätyspolttoaineelle

Nordtest Report

Page 1 of 1

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Measurand	13.2.2022																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,01 - 1 % Sample Type (Matrix): Kierrätyspolttoaine																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples: Number of control samples: 10 Average concentration: 0,531 % Standard deviation, S_{Rw} : 7,02 %</p> <p>B: Routine replicate samples : Number of routine replicate series: 5 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 0,1135 - 0,133 % Pooled standard deviation, S_r : 7,40 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 10,20 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>0,45 %</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>0,02 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,531 %</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>7,02 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>18,00 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 18,14 \%$	i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,45 %	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,02 %	Measured concentration, c_i	0,531 %	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	7,02 %	Number of Measurements, n_i	10	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	18,00 %	Period of measurements	-	Sample Type (Matrix)		Additional information		
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,45 %																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,02 %																						
Measured concentration, c_i	0,531 %																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	7,02 %																						
Number of Measurements, n_i	10																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	18,00 %																						
Period of measurements	-																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 10,20 \%$ $u(bias) = 18,14 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 20,81 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 42 \%$																					

MUKIT-RAPORTTI KIVIHILLE

Nordtest Report

Page 1 of 1

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Measurand	13.2.2022																				
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,01 - 1 Sample Type (Matrix): Kivihilli																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 10 Average concentration: 0,5987 Standard deviation, S_{Rw} : 1,82 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate series: 5 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,3075 - 0,3185 Pooled standard deviation, S_r : 2,78 % $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 3,32 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>0,57</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>7,02 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,5987</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>1,82 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>5,04 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2} + u(c_{ref\ 1})^2 = 8,66 \%$	i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,57	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	7,02 %	Measured concentration, c_i	0,5987	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,82 %	Number of Measurements, n_i	10	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	5,04 %	Period of measurements	-	Sample Type (Matrix)		Additional information		
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,57																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	7,02 %																						
Measured concentration, c_i	0,5987																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,82 %																						
Number of Measurements, n_i	10																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	5,04 %																						
Period of measurements	-																						
Sample Type (Matrix)																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 3,32 \%$ $u(bias) = 8,66 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 9,27 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 19 \%$																					