

Lioubov Kartseva

Öljyhiilivetyindeksin määrittäminen vesinäytteistä – menetelmän validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioala

Opinnäytetyö

16.10.2017

Tekijä(t) Otsikko	Liubov Kartseva Öljyhiilivetyjen määrittäminen vesinäytteistä – menetelmän validointi
Sivumäärä Aika	36 sivua + 4 liitettä 16.10.2017
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaaja(t)	Kemisti Jarkko Kupari, Novalab Oy Lehtori Mia Ruismäki, Metropolia Ammattikorkeakoulu
<p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli tehdä laaja validointi öljyhiilivetyjen määrittämiseen vesinäytteille uudella GC-FID-laitteella, jossa oli käytössä suoraan kolonniin näytteensyöttö. Validoinnissa tutkittiin menetelmän mittausalueen lineaarisuutta, määrittäminen- ja toteamisrajoja, tarkkuutta sekä mittausepävarmuutta eri pitoisuusalueille. Näytteinä olivat talous-, luonnon- ja jätevesi, jotka käsiteltiin jo käytössä olleen öljyhiilivetyjen määrittämisen mukana.</p> <p>Mittausalueen 10 mg/l -2000 mg/l lineaarisuus oli hyvä sillä, kalibrointisuoran selitysaste (R^2) oli alueella C_{10}-C_{21} 0,9999984 ja alueella C_{21}-C_{40} 0,9999967. Menetelmän toteamisrajaksi laskettiin $5,2 \times 10^{-4}$ mg/l ja määrittämisrajaksi $1,2 \times 10^{-3}$ mg/l.</p> <p>Talous- ja luonnonvesinäytteen hiilivetytulosten (C_{10}-C_{40}) mittausepävarmuus oli ± 16 % pitoisuuden ollessa välillä 0,05-0,2 mg/l, 5 % alueella 0,2-0,5 mg/l ja ± 2 % pitoisuuden ylittäessä 0,5 mg/l. Jätevesinäytteen hiilivetytulosten (C_{10}-C_{40}) mittausepävarmuus oli ± 16 % pitoisuuden ylittäessä 0,5 mg/l. Jäteveden pienimmillä pitoisuuksilla mittausepävarmuus oli liian korkea.</p> <p>Menetelmän validointia voidaan pitää onnistuneena esitettyjen validointitulosten perusteella. Jäteveden kohdalla mittausepävarmuus oli odotettavasti korkeampi kuin talous- ja luonnonvesillä. Menetelmä täyttää sille asetetut laatuvaatimukset ja laitteistoa voidaan näin ollen käyttää vesinäytteiden öljyhiilivetyjen pitoisuuden määrittämiseen alueella C_{10}-C_{40} talous-, luonnon- sekä jätevesille.</p>	
Avainsanat	Öljyhiilivedyt, GC-FID, validointi

Author(s) Title	Liubov Kartseva Measuring Total Hydrocarbon Index in Water Samples – Method Validation
Number of Pages Date	36 pages + 4 appendices 16 October 2017
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Jarkko Kupari, Chemist, Novalab Oy Mia Ruismäki, Senior Lecturer, Metropolia University of Applied Sciences
<p>This study was carried out in the environmental analytical laboratory of Novalab Oy. The objective was to validate an analytical method for quantitative analysis of total hydrocarbon index, meaning hydrocarbons between C₁₀H₂₂–C₄₀H₈₂, in drinking, natural and waste water, by means of GC-FID –technique with on-column injection.</p> <p>The reliability of the method was tested by validation of linearity, measurement range, accuracy, repeatability and reproducibility. These validation parameters were necessary for calculation of measurement uncertainty.</p> <p>Limits of detection and quantification were defined at 5.2 ×10⁻⁴ mg/l and 1.2×10⁻³ mg/l, respectively. Linearity of the method was determined from limit of quantification to 2000 mg/l by squared correlation (R²) being 0.9999984 at hydrocarbon region C₁₀-C₂₁ and 0.9999967 at C₂₁-C₄₀.</p> <p>Recoveries and relative standard deviations were determined practically with spiked water samples. Based on the validation results the method was assessed to be approvable for measuring total hydrocarbon index for water samples by GC-FID.</p>	
Keywords	total hydrocarbon index, GC-FID

Sisällys

1	Johdanto	1
1	Öljihiilivedyt	1
1.1	Hiilivetyjen kemiaa	1
1.2	Raakaöljyn synty ja öljytuotteet	1
1.3	Öljyn ympäristöhaitat	2
1.4	Lainsäädäntö ja laatu­normit	3
2	Öljihiilivetyjen analysointi	4
2.1	Kaasukromatografia	4
2.1.1	OCI-näytteensyöttö	5
2.1.2	Kapillaarikaasukromatografian kolonni	7
2.1.3	Liekki-ionisaatiode­tektori	8
2.2	Öljihiilivety­menetelmät vesinäytteille	9
3	Laitteisto ja laiteparametrit	11
4	Työn toteutus ja tulokset	13
4.1	Reagenssit	13
4.2	Kalibrointi- ja vakiokantaliuosten valmistus	13
4.3	Näytteet ja niiden esikäsittely	14
4.4	Validointiparametrit sekä -mittaukset	15
4.5	Lineaarisuus ja mittausalue	15
4.6	Määrittämis- ja toteamisraja	20
4.7	Oikeellisuus	21
4.8	Tarkkuus	23
4.9	Uusittavuus	27
4.10	Mittausepävarmuus	31
5	Yhteenveto ja tulosten tulkinta	32
	Lähteet	34

Liitteet

Liite 1. Talousvesi. Toistettavuus, uusittavuus ja oikeellisuus

Liite 2. Luonnonvesi. Toistettavuus, uusittavuus ja oikeellisuus

Liite 3. Jätevesi. Toistettavuus, uusittavuus ja oikeellisuus

Liite 4. Talous-, luonnon- ja jätevesi. Laajennettu mittausepävarmuus.

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin karkkilalaisessa yrityksessä Novalab Oy, joka on ympäristö-, elintarvike- ja vesilaboratorio, jossa tehdään monipuolisesti kemiallisia sekä mikrobiologisia analyysejä. Laboratorioon oli hankittu uusi GC-FID-laite, jolla oli tarkoitus laajasti validoida kokonaisöljyhiilivety menetelmä, jota on aiemmin käytetty toisella samankaltaisella laitteella vesinäytteitä varten. Uudella GC-FID-laitteella on tarkoitus analysoida vain tölous-, luonnon- sekä jätevesiä akkreditoitulla menetelmällä.

1 Öljyhiilivedyt

1.1 Hiilivetyjen kemiaa

Hiilivedyt koostuvat hiili- ja vetyatomeista, ja ne voidaan karkeasti jakaa kahteen luokkaan, alifaattisiin sekä aromaattisiin hiilivetyihin. Alifaattisiin hiilivetyihin sisältyvät alkaanit, alkeenit, alkyynit sekä sykliset hiilivedyt. Aromaattiset hiilivedyt luokitellaan sen mukaan, montako bentseenirengasta niissä on, ja onko renkaissa halogenoituja yhdisteitä. [1.]

Hiilivetyjen palamisreaktiossa syntyy hiilidioksidia ja vettä sekä vapautuu energiaa. Jos hiilivedyt sisältävät rikkiä tai typpeä, palamisreaktiossa syntyy typpidioksidia ja rikkidioksidia. Tyydyttyneet hiilivedyt eli alkaanit tuottavat palaessa vähemmän hiilidioksidia kuin tyydyttymättömät hiilivedyt. Tämä johtuu siitä, että tyydyttymättömissä hiilivedyissä on vähemmän vetyatomeja [2]. Tämän työn menetelmässä keskitytään dekaanin ($C_{10}H_{22}$) ja tetrakontaanin ($C_{40}H_{82}$) välisiin hiilivetyihin vesinäytteissä.

1.2 Raakaöljyn synty ja öljytuotteet

Raakaöljy muodostuu elävien organismien jäännöksistä, jotka ovat kerrostuneet sedimenttikivinä satojen miljoonien vuosien aikana. Nämä öljykerrostumat muodostuvat ympäristössä, missä organismit eivät tuhoudu hapettumisen vaikutuksesta tai elollisten tuhoajien takia. Optimaalinen ympäristö öljyesiintymille on merien ja järvien hapettomissa

syvänteissä. Öljysedimenttikerrokset painuvat kasvavien kerrosten alle, jossa suurten paineiden ja lämpötilojen vaikutuksesta orgaaninen aines muuttuu hitaasti hiilivedyiksi. [3; s.17.]

Öljytuotteita käytetään energialähteenä teollisuudessa, liikenteessä sekä lämmityksessä. Raakaöljy on myös raaka-aineena muoviteollisuudessa ja petrokemiassa. Öljyn epäpuhtaasta polttamisesta aiheutuu ilmakehään päästöjä, kuten hiilidioksidia. Päästöjä on yritetty vähentää liikenteessä parantamalla moottoreiden hyötysuhdetta. [3; s.15.]

Öljyä voi joutua maaperään ja sitä kautta pohjaveteen tai pintaveteen. Maaperään öljyä voi joutua polttoaineen jakelun, korjaamotoiminnan tai muun öljyn käsittelyn ja varastoinnin takia. [4.] Suomeen tuodaan keskitysleitä ja raskasta polttoöljyä ja Suomesta viedään moottoribensiiniä ja kaasuöljyjä [5]. Öljyvahingon aikana todennäköiset ympäristöön joutuvat öljytuotteet ovat moottoribensiini, dieselöljy sekä raskas polttoöljy. Näiden sekä muiden öljytuotteiden ominaisuuksia on taulukossa 1.

Taulukko 1. Öljytuotteiden ominaisuuksia. [6, s.9]

Jae	Hiiliketjun pituus	Komponentti
bensiini	$C_4 - C_{12}$	alkaanit, alkeenit, alisykliset (mono- ja dinafteenit) aromaattiset kuten BTEX ¹
kerosiini	$C_{11} - C_{13}$	alifaattiset ja aromaattiset monirenkaiset yhdisteet
dieselöljy ja kevyt polttoöljy	$C_{10} - C_{20}$	aromaattiset (alkyylibentseenit ja -naftaleenit)
raskas polttoöljy	$C_{19} - C_{25}$	aromaattiset (alkyylifenantreenit ja -naftaleenit), N, S tai O sis. polaariset yhdisteet
voiteluöljyt	$C_{20} - C_{45}$	sykloparafiinit, PAH ² , N, S tai O sis. yhdisteet
¹ BTEX = bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja ksyleeni ² PAH = polyaromaattiset hiilivedyt		

1.3 Öljyn ympäristöhaitat

Öljyn käyttö polttoaineena lisää ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta, mikä edistää ilmastonmuutosta. Suomen vuoden 2016 kokonaiskasvihuonepäästöistä 75 % oli peräisin energisektorilta eli polttoaineiden käytöstä ja haihtumapäästöistä [7]. Öljyn poltosta syntyy myös rikin ja typen oksideja, jotka saavat aikaan happamia sateita.

Ennen öljyn käyttöä öljyä saattaa päästä kuljetuksen tai pumppauksen aikana ympäristöön, jossa se saattaa kerääntyä esimerkiksi merieliöissä tai vesilintujen höyhenpeitteisiin. Luonnonveteen päästessä öljy jää veden pintaan, ja vaikeuttaa hapen kulkeutumista veteen, mikä vaikeuttaa vesiekosysteemin selviytymistä. [6, s.17–18.]

Pohjaveteen joutuvista öljytuotteista haitallisimmat ovat kevyt polttoöljy ja bensiini, koska ne imeytyvät raskaita polttoöljyjä paremmin maaperään. Öljyn imeytyminen hiekka- ja soramaalajeissa on nopeaa, jolloin se painuu pohjaveden vaikutusalueelle. Öljyn kulkeutumista maaperässä voidaan estää erilaisilla salaojilla tms. johteilla. [8.]

Öljyvahingon sattuessa vahingon vakavuus pitää arvioida mahdollisimman pian ja siitä on ilmoitettava hätäkeskukseen. Vahingon vakavuutta voi arvioida joko näennäisesti hajuaistin avulla tai näyte voidaan lähettää analysoitavaksi ympäristölaboratorioon, jossa voidaan tarkasti mitata kokonaishiiliöljyhiilivetyjen sekä muiden ympäristömyrkköjen pitoisuus. Pohjavesi voidaan todeta pilaantuneeksi, kun laatu on huonontunut vedenhankintakäyttöön soveltuvalla pohjavesialueella. Öljyllä pilaantuneet maat voivat saastuttaa pohjavesiä riippuen maan öljyn läpäisevyydestä [9]. Suomessa on ympäristöhallinnon arvion mukaan noin 800 mahdollisesti öljyllä pilaantunutta maakohdetta. Ympäristöministeriö sekä öljysuojarahasto tukevat pilaantuneen maaperän kunnostamista esimerkiksi JASKA-hankkeella [4].

Öljyllä saastuneita vesiä voidaan kunnostaa käyttäen kemiallista puhdistusta tai mikrobiologisia menetelmiä hyödyntäen öljyhiilivetyjä metabolisoivia mikro-organismeja. Mikrobiologista puhdistusta kehitetään, sillä se on halvempaa sekä ympäristöystävällisempää kuin kemiallinen puhdistus. [10, s. 4.]

1.4 Lainsäädäntö ja laatunormit

Pinta- ja pohjavesien tilan arvioimisesta sekä seuraamisesta säädetään Valtioneuvoston asetuksessa vesienhoidon järjestämisestä 1040/30.11.2006. Asetuksessa ilmoitetaan pohjavettä pilaavien aineiden pitoisuudet ympäristönormin mukaan. Öljyjakeiden (C₁₀-C₄₀) ympäristönormin mukainen pitoisuus on 50 µg/l. Ympäristölaatu normilla tarkoitetaan sellaista pitoisuutta, jota ei saa ylittää ihmisen terveyden tai ympäristön suojelemiseksi. [11.]

Jätevesille ei ole tarkasti määriteltyjä valtakunnallisia raja-arvoja, koska jätevesityyppejä, jätevesilähteitä sekä jäteliitteiden hyötökäyttötavat poikkeavat eri puolella Suomea. Valtioneuvoston asetuksen 444/2010 mukaan erotuskaivojen jälkeisen teollisuusjäteveden hiilivetyjen kokonaispitoisuus saa olla enimmillään 100 mg / l. [12.]

Rasva saattaa tukkia viemäriputket ja aiheuttaa ongelmia vedenpuhdistamon prosessin toiminnassa. Rasvaa pääsee jäteveteen esimerkiksi elintarviketeollisuudesta ja ravinto-
loista. Rasvan raja-arvona on käytetty 100–200 mg/l viemäriin johdettavalle jätevedelle. Rasvat ovat hiilivetyjä niin kuin mineraaliöljykin. Käytännössä rasvan pitoisuus saattaa olla suurempi kuin mineraaliöljyjen pitoisuus, mikä häiritsee mineraaliöljyjen pitoisuuden määrittämistä. [13.]

2 Öljyhiilivetyjen analysointi

2.1 Kaasukromatografia

Kaasukromatografiaa käytetään orgaanisten aineiden, kuten hiilivetyjen analytiikassa. Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on kaasu ja stationäärifaasina kiinteä tai neste. Kaasukromatografia on jakaantumiskromatografiaa, sillä erottumiseen vaikuttavat yhdisteiden höyrönpaineet sekä liukoisuudet stationäärifaasiin. [14, s.141.]

Kantajakaasuna eli kaasukromatografian liikkuvana faasina käytetään yleensä hyvin puhdasta (puhtausluokkaa 6.0 tai 4.5) heliumkaasua. Näyte syötetään septumin kautta kuumaan injektoriin, jossa näyte höyrystyy ja kulkeutuu kolonniin kantajakaasun mukana. Lopuksi näyte päätyy detektoriin, jossa yhdisteet havaitaan. Kolonniuunin lämpötilaa voi säätää ja se vaikuttaa yhdisteiden höyrystymiseen sekä faasien väliseen tasapainoon.[14, s. 183.]

Kromatografian keskeisiä suureita ovat mm. retentioaika, viiveaika, retentiotekijä ja pohjaluku. Retentioaika t_r kuvaa aikaa näytteen injektioista yhdisteen piikin detektointiin. Todellinen retentioaika t_r' on aika, jonka yhdiste on stationäärifaasissa. Todellisen retentioajan laskemiseen tarvitaan viiveaika t_M , joka kuvaa sitä aikaa, kun tutkittava yhdiste ei pysy stationäärifaasissa vaan on liikkuvassa faasissa eli kaasussa. Retentiotekijä k kuvaa todellisen retentioajan t_r' sekä viiveajan t_M välistä suhdetta. Kromatogrammin piikin

leveyttä kuvaa pohjaluku N, joka kertoo, kuinka monta kertaa tutkittavan yhdisteen kiinnittyminen ja irtoaminen stationääri faasista eli kapillaarikolonnista tapahtuu. Pohjaluvun kasvaessa piikit kapenevat, mikä taas kertoo kolonnin tehokkuudesta. Kapillaarikolonnin pohjaluku voi olla 100 000, kun taas nestekromatografian kolonnilla pohjaluku on noin 10 000, mikä tarkoittaa, että kaasukromatografialla voidaan erotella yhden analyysin aikana enemmän yhdisteitä kuin nestekromatografialla. [14, s.142, 144-149.]

2.1.1 OCI-näytteensyöttö

Käytetyimmät injektiotekniikat kapillaarikaasukromatografiassa ovat jakoinjektio (*split injection*), suorainjektio (*splitless injection*) sekä kolonniin injektio (*on-column injection*). Neulalla injektoinnin jälkeen kantajakaasu virtaa kolonniin, ohivirtaukseen ja septumin alapinnan huuhteluun. [14,s.186.]

Näyte injektoidaan ensin kaasutiiviin septumin kautta. Septumi on polymeeristä valmistettu levy, joka estää kaasua pääsemästä injektorista päin. Tylsä injektioneula kuluttaa septumikumia nopeasti, jolloin septumi alkaa vuotaa. Injektorin sisäputki eli *liner* on silyloitu lasiputki, jonka sisällä on silyloitua lasivillaa, mikä estää hiukkasten liikaamista kolonnissa. [14:s. 187-188.]

Kolonniin injektiossa (OCI=*on-column injection*) näytteen koko neulalla otettu tilavuus injektoidaan kolonniin (ks. kuva 1). Kolonnin alkulämpötila on noin 10-20 °C liuottimen kiehumispisteen alapuolella, jolloin näytehöyry tiivistyy kolonnin alkuosan sisäpintaan [18].



Kuva 1. Injektointiyksikkö suoraan kolonniin injektiota varten.

Kolonnissa liuotinmolekyylit haihtuvat, näyte konsentroituu, mikä saa aikaan kapean vyöhykkeen kolonniin eli ns. liuotinefektin. Lopuksi kolonnin lämpötilaa nostetaan lämpötilaohjelman mukaan. Liuotinefektiiä voi vähentää faasittomalla esikolonnilla, joka on ennen analyttistä kolonnia. [14, s.188–189.]

Suoraan kolonniin injektiossa käytetään kapeampia sekä pidempiä neuloja (noin 10 cm) kuin jakoinjektiossa. OCI-injektointitekniikassa kolonni kuluu nopeammin kuin muissa tekniikoissa, koska näytteen kiinteät epäpuhtaudet joutuvat kolonniin. Siksi näytematriisina vesi sopii suoraan kolonniin injektiossa paremmin kuin maanäytteet. [14, s.189.]

Suoraan kolonniin injektioinnin yhteydessä on suositeltavaa käyttää esikolonnina ennen analyttistä kolonnia. Esikolonnei suojaa analyttistä kolonnia liikaantumasta ja vähentää liuotinefektiiä. Esikolonniin kanssa injektioitaessa syntyvä pitkä nestekalvo muodostuu esikolonniin eikä analyttisen kolonniin alkupäähän [15, s.86]. OCI-tekniikalla voidaan

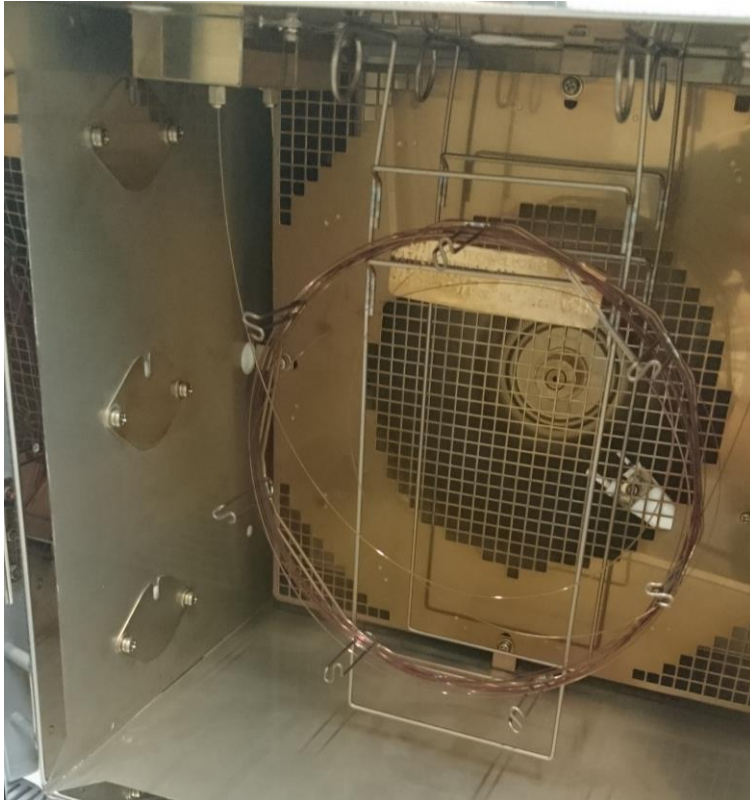
syöttää suurempia näytemääriä kolonniin ja injektion neulan pesu ei ole yhtä kriittistä kuin höyrystyvissä näytteensyöttötekniikoissa. OCI-tekniikassa on hyvä tarkkuus ja toistettavuus kvantitatiivisissa määrityksissä, koska näytteen analyyttien terminen ja katalyyttinen hajoaminen estyy jakoinjektioon verrattuna [15,s.100].

Suorainjektiossa (*splitless*) jakoventtiili pidetään suljettuna injektoinnin jälkeen ja noin minuutin sen jälkeen, lopuksi jakoventtiili avataan ja kolonnin lämpötila nousee. Suorainjektio sopii pienille näytemäärille ja näytteen höyrystyminen kestää kauemmin kuin jakoinjektiossa, mistä syystä injektorin lämpötilan ei tarvitse olla yhtä korkean kuin kolonnin.

2.1.2 Kapillaarikaasukromatografian kolonni

Kapillaarikaasukromatografiassa stationäärifaasina on yleensä neste, jonka eri ominaisuudet kuten poolisuus voivat muuttaa eluoitusjärjestystä. Silikakapillaarikolonneissa stationäärifaasi on ohut kerros kapillaariputken sisäpinnalla [14, s.183]. Kaasukromatografian uunin lämpötilaa nostattaessa pitää huomioida kolonnin stationäärifaasin lämmönkestävyys tai ns. maksimilämpötila.

Kapillaarikolonnien pituudet ovat yleensä noin 10–20 m (ks. kuva 2). Kolonnin pituuden lisääminen tai sisähalkaisijan pienentäminen parantaa resoluutiota eli kahden vierekkäisen piikin erottumista kromatogrammissa. Kolonnin sisähalkaisija on yleensä 0,2-0,7 mm ja sisäpinnalla olevan stationäärifaasin paksuus on 0,1-1 μm . [14, s.191,147.]



Kuva 2. Kapillaarikolonne

Kolonnin sisimmän kerroksen, stationäärifaasin, materiaali vaikuttaa analyysin selektiivisyyteen. Stationäärifaasin yleisin materiaali on polysiloksaani, jonka selektiivisyyttä voidaan säätää korvaamalla sen metyyliryhmiä fenyyl-, syanopropyli- tai trifluoropropyyliryhmillä. Kolonnien ulkopinta on polyimidia, joka tukkii kolonnin mahdolliset huokokset ja tekee kolonnista mekaanisesti kestävä. Polyimidikerroksen alla on kapillaari kerros, joka koostuu silikasta eli puhtaasta piioksidista. [14, s.191.]

Pakattujen kolonnien kaasun virtausnopeus sekä näytekapasiteetti on suurempi kuin kapillaarikolonneissa. Kapillaarikolonnien käyttö on halvempaa kuin pakattujen kolonnien käyttö. Kapillaarikolonneilla voidaan erottaa useampia komponentteja toisista kuin pakatuilla kolonneilla.[15, s.75]

2.1.3 Liekki-ionisaatiodektoori

Liekki-ionisaatiodektoori eli FID (*Flame Ionization Detector*) havaitsee sähköisesti varattuja hiukkasia, kun happirikas vetyliekki palaa. Dektoerissa sekoittuvat kantajakaasu eli helium sekä vety, mutta ilma johdetaan hapettimeksi. Molekyylit tuottavat palaessa

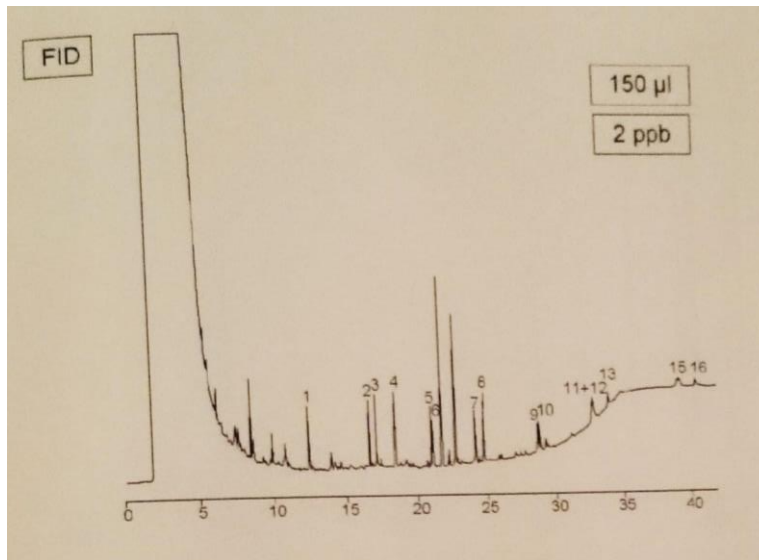
ioneja ja elektroneja, jotka päätyvät sähkökentässä kollektorielektrodille. Kollektorielektrodilla syntynyt sähkövirran muutos mitataan ajallisesti muuttuvana digitaalisessa muodossa. [14, s.193.]

Liekki-ionisaatiodetektorit detektoivat puhtaasti orgaanisia yhdisteitä, kuten hiilivetyjä, mutta esimerkiksi happi pienentää detektorista tullutta signaalia eli pienentää detektorin herkkyttä. FID:n dynaaminen alue on laaja, mikä tarkoittaa, että voidaan mitata suurempia pitoisuuksia epälineaarilla mallilla.

2.2 Öljyhiilivetymenetelmät vesinäytteille

Validoitava menetelmä perustuu SFS-standardiin mukaiseen ohjeeseen SFS-EN ISO 9377-2 [19]. Validoitavaa standardimenetelmää on muunneltu ja tämä laboratoriossa käytetty sisäinen menetelmä on osoittanut toimivuutensa mm. vertailukokeissa. SFS-menetelmällä ei voida kvantitatiivisesti määrittää haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksia, mutta kromatogrammin piikkien profiilista voidaan kvalitatiivisesti selvittää, mikä öljytuote voi olla kyseessä.

Menetelmällä saadaan tutkittua mineraaliöljypitoisuus vesinäytteistä määrittämällä kiehumispistealueella 175–525 °C olevien alkaanien $C_{10}H_{22}$ – $C_{40}H_{82}$ kokonaispitoisuus. Polyaromaattisia yhdisteitä voidaan tunnistaa vertaamalla näytteen kromatogrammia PAH-yhdisteitä sisältävän näytteen kromatogrammiin (kuva 3). PAH-yhdisteitä voidaan analysoida tarkemmin GC-MS-laitteella.



Kuva 3. Esimerkkikromatogrammi polyaromaattisia hiilivetyjä (2 ppb) sisältävästä jokivesiuuttesta, joka on mitattu GC-FID-laitteella. Kuvan kromatogrammi ei ole vertailukelpoinen validoinnissa käytettävän laitteen kromatogrammeihin, koska kuvan kromatogrammi on mitattu erilaisella kolonnilla sekä kolonnin lämpötilaohjelmalla. Piikit: 1) naftaleeni, 2) asenafyleeni, 3) asenafteeni, 4) fluoreeni, 5) fenantreeni, 6) antraseeni, 7) fluoranteeni, 8) bentso, 9) bentso(a)antraseeni, 10) kryseeni, 11) bentso(a)fluoranteeni, 12) bentso(k)-fluoranteeni, 13) bentso(a)pyreeni, 14) indeno[1,2,3-cd]pyreeni, 15) dibentso[a,h]antraseeni, 16) bentso[ghi]peryleeni.[16]

SFS-EN ISO 9377-2 menetelmässä käytetään neste-nesteuutossa 36–69 °C kiehumispisteväillä olevaa hiilivetyliuotinta sekä integrointimarkkereina dekaania sekä tetrakontaania. SFS-menetelmässä näyte puhdistetaan Florisil- adsorbentilla, joka koostuu yleensä suurimmaksi osaksi magnesiumsilikaatista. Florisillia käytetään preparatiivisessa kromatografiassa, missä näyte puhdistetaan selektiivisesti analyysiä häiritseviä aineista, kuten steroideista, estereistä sekä alkaloideista. [17]

Uuttumista parannetaan ja veden emulsioita vähennetään kyllästäväällä vesifaasi epäorgaanisella suolalla, kuten natriumsulfaatilla [20, s. 46–47]. Lopuksi puhdistettu näytefaasi konsentroidaan haihuttamalla sitä alle 10 ml:n tilavuuteen käyttäen typpikaasua.

Öljyhiilivetyjä voi detektoida liekki-ionisaatiodetektorilla (FID) sekä massaspektrometrillä (MS). FID- detektoinnin etuna ovat sen luotettavat tulokset suurilla pitoisuuksilla, kun taas MS-detektoinnin etuna on pienempien pitoisuuksien detektointi sekä spesifisen hiilivedyn esimerkiksi naftaleenin kvalitatiivinen sekä kvantitatiivinen analysointi.

Muita tapoja määrittää kokonaishiilivetyypitoisuus vesinäytteistä on infrapunaspektrometrisesti [21] tai gravimetrisesti [22].

IR-tekniikalla voidaan tutkia kaikkia hiilivetyjä, mutta kaasukromatografiolla vain hiililukujen C10-C40 välillä. Tämän menetelmän vaiheisiin kuuluu vesinäytteen uutto erotussuppilossa ja ravistelu noin tunnin verran. Uuton jälkeen faasien annetaan hiilitetrakloridin, CCl_4 , erottua ja uute suodatetaan erlenmeyerkolviin. Suodatetusta näyteuutteesta poistetaan polaariset aineet alumiinioksidipylvään avulla ja puhdistettu näyte siirretään mittausta varten kyvetiin. [21, s.2,7] IR-menetelmän huonoja puolia ovat sen suuri mittausepävarmuus sekä myrkyllisen hiilitetrakloridin käyttö hiilivetystandardeissa sekä näytteiden esikäsittelyssä [23].

Öljyhiilivetyjen kokonaismäärää voidaan arvioida myös gravimetrisesti, missä vesinäyte uutetaan triklooritrifluorietaanissa suuressa erotussuppilossa, minkä jälkeen liuotin haihdutetaan ja lopuksi punnitaan jäännös [22, s.1]. Gravimetrisen menetelmän haittapuolena on triklooritrifluorietaanin tai kaupalliselta nimeltään freon 113 -liuottimen käyttö. Triklooritrifluorietaanin ei käytetä nykyään liuottimena, koska se on vahingollista otsonikerrokselle ja ihmisen hengitysteille päästäessään se aiheuttaa sydämen rytmihäiriötä, sekavuutta sekä uneliaisuutta. [24.]

Vesinäytteiden kokonaishiilivetyjä voidaan tutkia myös pikatesteillä, kuten Cheiron OilScreenWater (Crystals)[®] -kristalleilla, jotka pysyvät paikoillaan vesinäytteessä kun kokonaishiilivetyjen pitoisuus on yli 10 ppm ja kristallit pyörivät, kun vedessä ei ole öljyhiilivetyjä [25]. Pikaisessa mittauksessa voidaan käyttää myös UV/Vis-spektrometriä Hach DR 3900, jonka tarkoituksena on mitata veden kokonaishiilivetyypitoisuus 20–30 minuutissa laboratoriossa tai kentällä käyttäen TPH (*total petroleum hydrocarbon*) -reagenssi- ja välinekittiä [26].

3 Laitteisto ja laiteparametrit

Uuden Shimadzu GC-FID Plus 2010 (kuva 4) lämpötilaohjelma, kolonni sekä injektointitapa eroavat laboratorion aiemmin käytössä olleesta GC-FID-laitteesta. Uudessa menetelmässä käytettiin suoraan kolonniin injektiota OCI-injektin avulla.



Kuva 4. Validoinnissa käytetty GC-FID-laite

Taulukkoon 2 on koottu käytetyn laitteen tiedot ja ajo-ohjelman parametrit.

Taulukko 2. GC-FID-laitteen parametrit.

GC-FID	Shimadzu GC-2010 Plus		
Injektori (OCI)	Injektiotilavuus 1 μ l		
	Ruiskun pesu 2 x 3 heptaanilla ja asetoni-metanoliseoksella		
	Pesu näytteellä 2		
	Ruiskun nopeus Nopea		
Esikolonne	Zebron part no. 7AK-G000-00-GZ0 5m x 0,53 mm Deactivated Tubing		
Analyttinen kolonne	Zebron part no. 7FD-G030-08		
	10 m x 0,18 mm x 0,18 μ m		
	ZB-5MSplus Kolonnin virtausnopeus 1,34 ml/min		
Uuniohjelma	Nopeus ($^{\circ}$ C/min)	Lämpötila($^{\circ}$ C)	Aika (min)
	-	90	1
	40	325	4
FID	Lämpötila: 325 $^{\circ}$ C		
	H ₂ : 40 ml/min		
	O ₂ : 400 ml /min		
	He: 30 ml/min		

4 Työn toteutus ja tulokset

4.1 Reagenssit

Tässä opinnäytetyössä käytettiin seuraavia reagensseja ja puhdasaineita.

Öljyhiilivetyjen määrittämiseen käytetyt reagenssit:

- Lisäaineeton talvilaadun diesel
- Lisäaineeton voiteluöljy, moottoriöljy, Esso Extra, Motor Oil SAE 10W-30
- Dekaanin ($C_{10}H_{22}$), Acros Organics, 11187-100, lot. A011383301
- Tetrakontaani ($C_{40}H_{82}$), Sigma Aldrich, 8707-5G, lot. BCBN9054V
- Natriumsulfaatti (Na_2SO_4)
- Aluminiinioksidi (Al_2O_3), 70-230 mesh
- N-heptaani (C_7H_{16}), VWR Chemicals Prolabo, HiPerSolv Chromanorm, 2539.320, lot. 16K174008
- Laboratoriovesi Millipore Milli-Q
- 2-propanoli ($CH_3CHOHCH_3$), J.T.Baker, 8067, lot. 1101911006

4.2 Kalibrointi- ja vakiokantaliuosten valmistus

Kalibrointiliuokset valmistettiin lisäaineettomasta dieselistä ja voiteluöljystä. Kantaliuos valmistettiin punnitsemalla 511,6 mg dieseliä sekä 504,5 mg voiteluöljyä 100 ml mittapulloon jossa oli RTW (*Retention Time Window*) - uuttoliuosta. Näin $C_{10}H_{22}$ - $C_{40}H_{82}$ öljyhiili-

livityjen pitoisuus oli 10 161 ppm. RTW -uuttoliuos koostui n-heptaaniin liuotetusta dekaanista sekä tetrakontaanista. Täys- ja automaattipipettien tarkkuudella pipetoitiin seuraavat kymmenen kalibrintilaimennosta taulukon 3 mukaisesti.

Taulukko 3. Kalibrintiliuosten valmistus

Laimennoksen pit. (mg/l)	Kantaliuoksesta (10 161 ppm) pipetoitu määrä (ml)	Mittapullon tilavuus (ml)
10	0,10	100
50	1,0	200
80	1,6	200
100	1,0	100
200	2,0	100
500	5,0	100
750	15,0	200
1000	10,0	100
1500	15,0	100
2000	20,0	100

Saantokokeita varten valmistettiin vakiokantaliuos (pitoisuus noin 12 000 mg/l; talous ja pintavesiin käytetyn vakiokantaliuoksen laskennallinen pitoisuus oli 12 221 mg/l ja jätevesiin 12 047 mg/l) joka sisälsi myös dieseliä ja voiteluöljyä kuten kalibrintikantaliuoksessa, mutta eri liuottimessa, 2-propanolissa. Näistä liuoksista pipetoitiin suoraan lisäykset näytteisiin ennen uuttoa.

Talous- ja luonnonvedelle tehtiin kuusi eripitoista lisäystä vakiokantaliuoksesta (12 221 mg/l), jolloin näytteiden laskennalliset pitoisuudet olivat 0,2 mg/l, 0,4 mg/l, 0,8 mg/l, 4,4 mg/l, 8,8 mg/l ja 19,7 mg/l. Jätevedelle tehtiin viisi eripitoista lisäystä vakiokantaliuoksesta (12 047 mg/l), jolloin laskennalliset pitoisuudet olivat 2,3 mg/l, 7 mg/l, 14 mg/l, 33 mg/l ja 72 mg/l. Jäteveteen tehtiin suuret lisäykset, koska haluttiin vähentää mittausta häiritsevien aineiden, kuten rasvojen, vaikutusta.

4.3 Näytteet ja niiden esikäsitteleminen

Kokonaisöljyhilivetyksen menetelmällä analysoidut näytteet olivat talousvedet, luonnonvedet sekä jätevedet. Menetelmällä saadaan määritettyä mineraaliöljypitoisuus maanäytteistä eli kiehumispistealueella 175–525 °C olevien alkaanien C₁₀H₂₂–C₄₀H₈₂ kokonaispitoisuus.

Jätevedet olivat kaikista haasteellisempia esikäsittelyssä sekä tulosten tulkinnassa, koska jätevedet sisälsivät eläin- ja kasvipärisiä rasvoja. Jätevesien esikäsittelyn aikana heptaanifaasi erottui huonosti ja jätevesinäytteitä täytyi erityisen paljon puhdistaa sekä sentrifugoida.

Opinnäytetyössä validoitiin Novalabin omaa sisäistä menetelmää, joka perustuu SFS-EN ISO 9377-2 standardiohjeeseen [19]. Vesinäytteet uutetaan tietyssä määrässä RTW-uuttoliuosta ja esikäsitellään sisäisen menetelmän mukaisesti. Lopuksi näytteet pipetoidaan näytepulloihin ja laitetaan GC-FID-laitteen näytetarjottimelle.

4.4 Validointiparametrit sekä -mittaukset

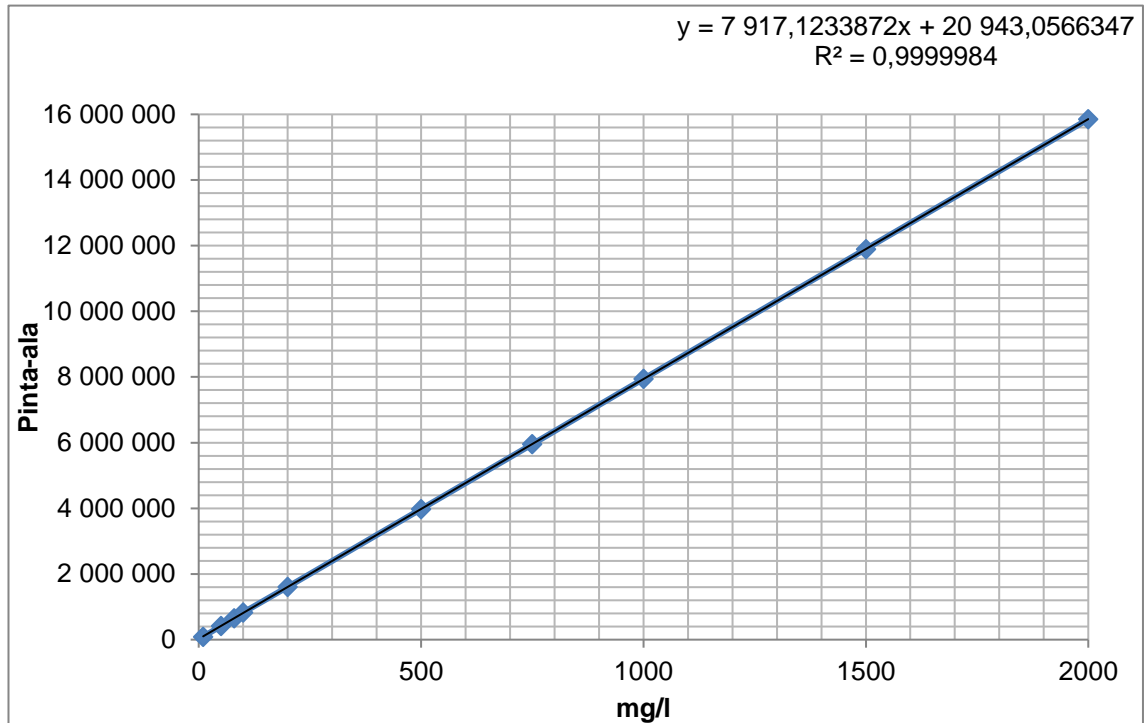
Menetelmän validoinnissa pyrittiin tutkimaan ne parametrit, jotka liittyivät laitteen mittausten tarkkuuteen sekä näytteen esikäsittelyn oikeellisuuteen ja uusittavuuteen. Validoinnissa käytetyt parametrit olivat menetelmän mittausalueen lineaarisuus, määrittämis- ja toteamisraja, tarkkuus ja mittausepävarmuus.

Työssä tehtiin talous- ja pintavesiin kuuden eri pitoisuustason lisäystä ja näitä tehtiin saman päivän aikana kuusi kertaa. Kaikki näytteet esikäsiteltiin kuusi kertaa ja mitattiin saman päivän aikana. Jätevesinäytteissä oli eri pitoisuustasot ja niitä oli viisi. Samana päivänä mitatuista tuloksista määritettiin menetelmän ja laitteen toistettavuus sekä oikeellisuus takaisinsaantoprosenteista. Samoilla pitoisuustasoilla tehtiin uusittavuusmittauksia ja lisäysnäytteiden esikäsittelyä vähintään viitenä eri päivänä.

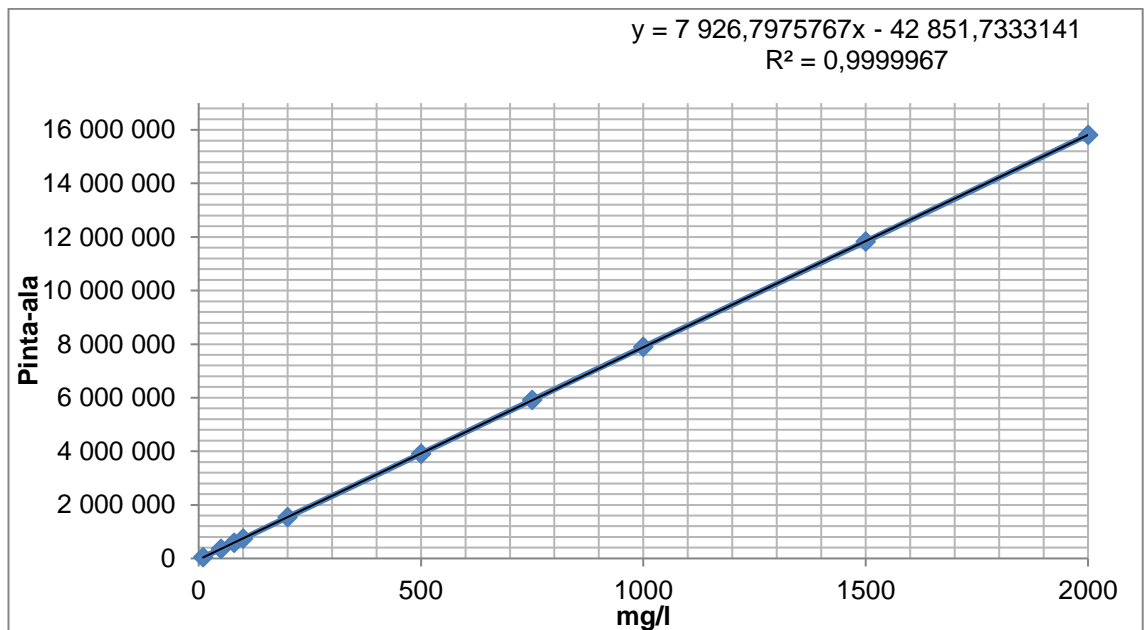
4.5 Lineaarisuus ja mittaalue

Menetelmän mittaalueeksi oli sovittu 10 mg/l -2000 mg/l, ja mittaalueen lineaarisuutta tutkittiin ajamalla kymmentä eripitoista kalibrintiliuosta kolme kertaa. Kalibrintiliuosten mittauksista luotiin kalibrintisuorat C₁₀-C₂₁ sekä C₂₁-C₄₀ hiililukualueilla. Kalibrintisuorien selitysasteet sekä residuaalikuvaajat kertovat mittaalueen lineaarisuudesta.

Ajetun kalibroitaisuoran selitysaste (R^2) oli alueella C_{10} - C_{21} 0,9999984 (kuva 5) ja alueella C_{21} - C_{40} 0,9999967 (kuva 6). Taulukoissa 4 ja 5 on kalibroitimittaustulokset hiilivetyalueilla C_{10} - C_{21} sekä C_{21} - C_{40} .



Kuva 5. Öljyhiilivetymenetelmän kalibroitaisuora hiilivetyalueella C_{10} - C_{21}



Kuva 6. Öljyhiilivetymenetelmän kalibroitaisuora hiilivetyalueella C_{21} - C_{40} .

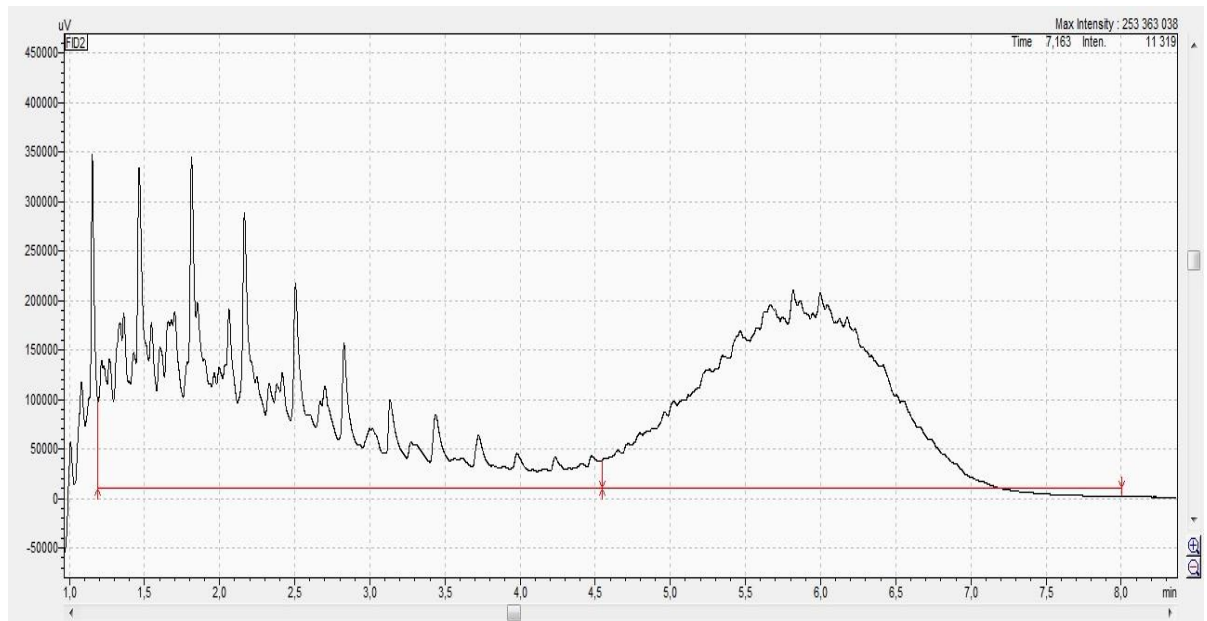
Taulukko 4. Kalibroitimittaustulokset hiilivetyalueella C₁₀-C₂₁.

Pitoisuus (mg/l)	1. kalibroinnin pinta-ala	2. kalibroinnin pinta-ala	3. kalibroinnin pinta-ala	Keskiarvopinta-ala
10	39 997	51 220	59 739	50 319
50	359 472	350 468	357 936	355 959
80	597 507	580 843	590 947	589 766
100	733 022	732 759	743 099	736 293
200	1 533 753	1 547 945	1 537 467	1 539 722
500	3 915 888	3 910 095	3 907 795	3 911 259
750	5 936 899	5 902 600	5 895 600	5 911 700
1000	7 869 914	7 910 180	7 902 820	7 894 305
1500	11 809 152	11 875 862	11 814 627	11 833 214
2000	15 801 568	15 814 525	15 831 380	15 815 824

Taulukko 5. Kalibroitimittaustulokset hiilivetyalueella C₂₁-C₄₀.

Pitoisuus (mg/l)	1. kalibroinnin pinta-ala	2. kalibroinnin pinta-ala	3. kalibroinnin pinta-ala	Keskiarvopinta-ala
10	99 127	86895	75702	87 241
50	410 264	424944	414912	416 707
80	649 384	662844	654315	655 514
100	826 950	836244	814164	825 786
200	1 608 490	1610531	1600112	1 606 378
500	3 964 485	3981926	3985000	3 977 137
750	5 932 567	5970934	5954932	5 952 811
1000	7 950 262	7 949 715	7927815	7 942 597
1500	11 924 019	11842026	11932323	11 899 456
2000	15 858 382	15866617	15833392	15 852 797

Kalibroitisuorien selitysasteiden arvo oli hyväksyttävällä tasolla ($R^2 \geq 0,99$) molemmilla alueilla. Kuvassa 7 on esimerkki kalibroitiliuoksen (2000 mg/l) kromatogrammista.

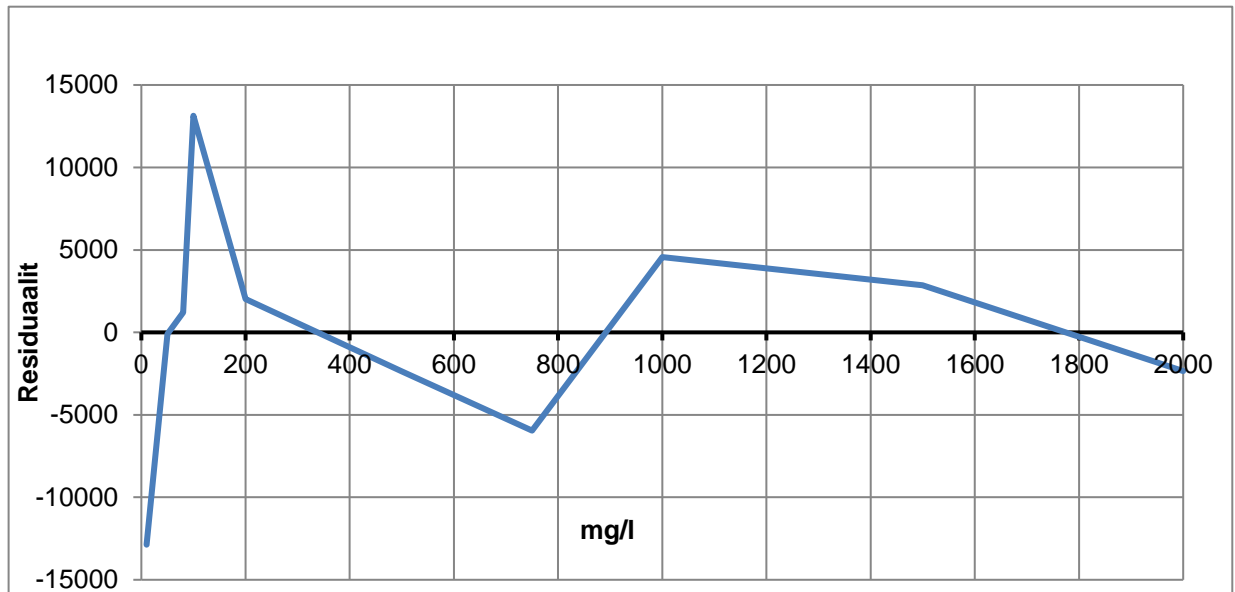


Kuva 7. Kalibrintiliuksen 2000 mg/l kromatogrammi.

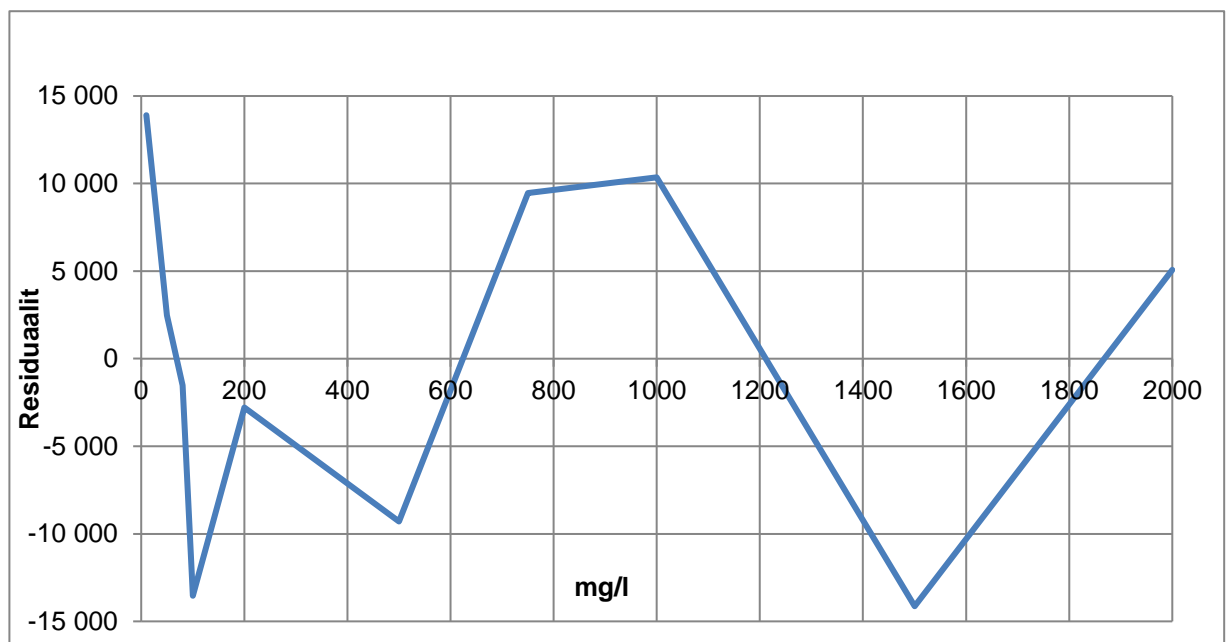
Kalibrintiliukset mitattiin kolme kertaa ja niiden keskiarvona muodostuvaa kalibrointisuoraa tarkasteltiin residuaalikuvaajilla hiilivetyalueilla C_{10} - C_{21} (kuva 8) ja C_{21} - C_{40} (kuva 9). Kummallakin hiilivetyalueella residuaaliarvot kulkevat satunnaisesti nollan molemmiin puolin eli lineaarisuus on samankaltaista sekä C_{10} - C_{21} että C_{21} - C_{40} hiilivetyalueilla. Residuaalit laskettiin kaavan 1 avulla.

Residuaalit (ϵ) ovat mitattujen (y_i) ja regressiosuoralta laskettujen (v_i) arvojen erotuksia

$$\epsilon = y_i - v_i \quad (1)$$



Kuva 8. Residuaalikuvaaja hiilivetyalueella C₁₀-C₂₁.



Kuva 9. Residuaalikuvaaja hiilivetyalueella C₂₁-C₄₀.

4.6 Määrittys- ja toteamisraja

Matriisin ja esikäsitteilyn aiheuttamaa signaalia tutkittiin ajamalla nollaliuosta peräkkäin 10 kertaa. Nollaliuoksena toimi esikäsitteilyn läpi käynyt vesijohtovesi, joka uutettiin RTW- uuttoliuoksella. Tulosten perusteella menetelmälle laskettiin toteamisraja ($LOD=$ *Limit of detection*) ja määrittysraja ($LOQ=$ *Limit of quantitation*) kaavojen 2-3 avulla, jossa \bar{x} on keskiarvo ja s keskihajonta.

$$LOD = \bar{x} + 3 \cdot s \quad (2)$$

$$LOQ = \bar{x} + 6 \cdot s \quad (3)$$

Ajettujen nollanäytteiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 6. Peräkkäin ajettujen nollanäytteiden laskennalliseksi keskiarvoksi muodostui 0,00023976 mg/l ja keskihajonnaksi $9,40703 \times 10^{-5}$ mg/l.

Taulukko 6. Nollanäytteiden C₁₀-C₂₀ ja C₂₁-C₄₀ pitoisuudet 10 peräkkäisellä mittauksella.

Näyte	Mitattu, C ₁₀ -C ₂₀ (mg/l)	Mitattu, C ₂₁ -C ₄₀ (mg/l)	Mitattu, C ₁₀ -C ₄₀ (mg/l)	Laskennallinen pitoisuus näyt- teessä (mg/l)
Nolla 1	0	0,03	0,03	1,33E-04
Nolla 2	0	0,04	0,05	2,22E-04
Nolla 3	0	0,03	0,03	1,33E-04
Nolla 4	0,02	0,05	0,07	3,11E-04
Nolla 5	0,07	0	0,07	3,11E-04
Nolla 6	0,04	0	0,04	1,78E-04
Nolla 7	0,01	0,06	0,07	3,11E-04
Nolla 8	0,01	0,05	0,06	2,66E-04
Nolla 9	0,03	0	0,03	1,33E-04
Nolla 10	0,04	0,05	0,09	4,00E-04
Keskiarvo \bar{x}				2,40E-04
Toteamisraja (mg/l)				5,22E-04
Määrittysraja (mg/l)				1,18E-03

Menetelmän laskennalliseksi toteamisrajaksi laskettiin 0,00052 mg/l ja määrittysrajaksi 0,0012 mg/l. Vesinäytteen öljypitoisuuden määrittysrajana tullaan kuitenkin käyttämään analyysimenetelmässä esitettyä määrittysrajaa 0,05 mg/l.

Nollanäytteiden mittaustulokset olivat painottuneet C₂₁-C₄₀ hiilivetyalueelle, mikä saattaa tarkoittaa, että kolonni oli likaantunut. Nollanäytteiden mittaustulosten vaihtelu johtuu mahdollisista kontaminaatioista näytteen esikäsittelyn aikana tai siitä, että nollanäytteitä on säilytetty muutaman viikon jääkaapissa ennen mittausta.

4.7 Oikeellisuus

Menetelmän tarkkuudella tarkoitetaan menetelmän tuottaman vasteen ja todellisen arvon yhdenpitävyyttä. Oikeellisuudella tarkoitetaan useiden mittausten keskiarvon yhtäpitävyyttä todellisen arvon kanssa, ja se ilmoitetaan yleensä poikkeamana sovittuun tosiarvoon. Menetelmän tarkkuutta tutkittiin oikeellisuudella, joka määritettiin laskemalla takaisinsaantoprosentteja vesinäytteisiin tehdyistä lisäystuloksista. Takaisinsaannon poikkeama laskettiin kaavalla 4. [28, s.16., 27]

$$\text{Tarkkuus} = 100\% - \text{Takaisinsaanto}(\%) \quad (4)$$

Kaikkien vesinäytteiden tuloksissa lisäysnäytteiden laskennallisissa pitoisuuksissa on otettu huomioon ei-lisättyjen näytteiden pitoisuudet. Integroinnin aikana talous- ja luonnonvesien lisäysnäytteiden kromatogrammeista vähennettiin ei-lisätyn näytteen kromatogrammi.

Lisäysnäytteiden mittausten erotuksesta laskettiin prosentuaalinen takaisinsaanto talous- ja pintavesinäytteille, mikä on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Talous- ja luonnonvesinäytteiden takaisinsaantoprosentit eri pitoisuuksilla

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Pitoisuus ilman lisäystä (mg/l) C10-C40	Näytteen laskennallinen pitoisuus(mg/l) C10-C40	Saanto, C10-C20 (%)	Saanto, C21-C40 (%)	Saanto, C10-C40 (%)
12	0,05	0,2	68,5	118,0	94,1
28	0,05	0,4	81,7	115,6	98,4
60,5	0,05	0,9	89,5	109,2	99,4
320	0,05	4,4	95,5	103,8	99,7
645	0,05	8,8	95,9	102,8	99,4
1450	0,05	19,7	97,8	101,6	99,7
Keskiarvo			92,1	106,6	99,3

Talous- ja luonnonveden takaisinsaantoprosentti oli 92 % välillä C₁₀-C₂₀, 107 % välillä C₂₁-C₄₀ ja 99,3 % välillä C₁₀-C₄₀. Menetelmän takaisinsaantoprosenttien keskiarvopoikkeamaksi laskettiin:

$$100\% - 99,3\% = 0,7\%$$

Takaisinsaanto laskettiin myös jätevesinäytteille, mikä on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Jätevesinäytteiden takaisinsaantoprosentit eri pitoisuuksilla.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Pitoisuus ilman lisäystä (mg/l) C10-C40	Näytteen laskennallinen pitoisuus(mg/l) C10-C40	Saanto, C10-C20 (%)	Saanto, C21-C40 (%)	Saanto, C10-C40 (%)
15	2,01	2,3	83,5	116,7	99,9
180	2,01	7,3	92,9	105,7	99,3
500	2,01	14,1	96,7	103,2	100,0
1300	2,01	32,7	99,2	100,7	99,9
2800	2,01	72,3	99,5	100,5	100,0
Keskiarvo			94,3	105,4	99,8

Jäteveden takaisinsaantoprosentti oli 94 % välillä C₁₀-C₂₀, 105 % välillä C₂₁-C₄₀ ja 99,8 % välillä C₁₀-C₄₀. Menetelmän tarkkuudeksi laskettiin:

$$100\% - 99,8\% = 0,2\%$$

Jäteveden takaisinsaantokokeiden tulosten perusteella voidaan sanoa, että menetelmän tarkkuus on hyvä, vaikka lisäsmäärissä (72,3 mg/l) ylitettiin lineaarisen mittausalueen ylärajan pitoisuus 2000 mg/l.

4.8 Tarkkuus

Tarkkuudessa tutkitaan menetelmän toistettavuutta sekä oikeellisuutta. Toistettavuudella tarkoitetaan toistettavissa olosuhteissa lyhyellä aikavälillä tehtyjen määritysten tulosten täsmällisyyttä. Toistettavuus määritetään tutkimalla useista rinnakkaismäärittämisistä koostuvien näytesarjojen sisäistä ja sarjojen välistä hajontaa. [28, s.19–20.]

Vesinäytteiden toistettavuusmittausten keskiarvoa, hajontaa ja poikkeamaa laskettiin mittaustuloksista. Menetelmän kokonaispoikkeama B(%) laskettiin kaavan 5 avulla.

$$B(\%) = \frac{x-T}{T} * 100 \% \quad (5)$$

x = useampien mittaustulosten keskiarvo

T = teoreettinen arvo

Talous- ja luonnonvesinäytteiden tulokset yhdistettiin keskiarvoilla, koska lisäspitoisuus oli sama ja lopputulokset samankaltaisia. Talous- ja luonnonvesinäytteiden toistettavuusmittausten tulokset esitetään taulukoissa 9,10 ja 11.

Taulukko 9. Talous- ja luonnonvesinäytteiden toistettavuus ja poikkeama hiilivetyalueella C₁₀-C₂₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C ₁₀ -C ₂₁	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
12,0	0,11	0,07	11,19	-31,49
28,0	0,22	0,18	3,04	-18,33
60,5	0,44	0,39	2,08	-10,53
320	2,20	2,10	1,08	-4,52
645	4,40	4,22	0,76	-4,09
1450	9,87	9,66	1,17	-2,18
Keskiarvo			1,63	-7,93

Taulukko 10. Talous- ja luonnonvesinäytteiden toistettavuus ja poikkeama hiilivetyalueella C₂₁-C₄₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C ₂₁ -C ₄₀	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
12,0	0,11	0,13	8,25	18,03
28,0	0,22	0,25	2,87	15,60
60,5	0,44	0,48	1,58	9,23
320	2,20	2,28	0,92	3,79
645	4,40	4,53	0,43	2,78
1450	9,87	10,03	1,05	1,60
Keskiarvo			1,37	6,60

Taulukko 11. Talous- ja luonnonvesinäytteiden toistettavuus ja poikkeama hiilivetyalueella C₁₀-C₄₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C ₁₀ -C ₄₀	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
12,0	0,21	0,20	5,02	-5,95
28,0	0,43	0,42	1,72	-1,55
60,5	0,87	0,87	0,92	0,56
320	4,40	4,38	0,28	-0,35
645	8,81	8,75	0,41	-0,63
1450	19,74	19,68	0,05	-0,29
Keskiarvo			1,40	-1,37

Taulukoissa 9 ja 10 lisäyksen 12 µl tulokset poikkesivat odotetusti eniten eivätkä täyttäneet suhteellisen keskihajonnan vaatimuksia. Hiilivetyalueen C₁₀-C₄₀ lopulliset tulokset oli huomioitu kaikista lisäyksistä.

Talous- ja luonnonvesien kohdalla menetelmän toistettavuuden suhteellinen keskihajonta oli 1,63 % välillä C₁₀-C₂₀, 1,37 % välillä C₂₁-C₄₀ ja 1,40 % välillä C₁₀-C₄₀. Menetelmän toistettavuusmittausten kokonaispoikkeama oli -7,93 % välillä C₁₀-C₂₀, 6,60 % välillä C₂₁-C₄₀ ja -1,37 % välillä C₁₀-C₄₀. Mitatut tulokset täyttivät laboratorion asettamat vaatimukset suhteellisen keskihajonnan ollessa alle 5 % ja kokonaispoikkeaman ollessa ±10 % teoreettisesta arvosta.

Jätevesinäytteiden toistettavuusmittausten tulokset esitetään taulukoissa 12,13 ja 14.

Taulukko 12. Jätevesinäytteiden toistettavuus ja poikkeama hiilivetyalueella C₁₀-C₂₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C ₁₀ -C ₂₁	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
15,0	1,15	0,97	3,62	-16,51
180	3,60	3,25	6,96	-7,11
500	7,05	6,89	8,70	-3,27
1300	16,35	17,49	7,79	0,85
2800	36,15	36,57	6,15	0,54
Keskiarvo			6,64	-2,25

Taulukko 13. Jätevesinäytteiden toistettavuus ja poikkeama hiilivetyalueella C₂₁-C₄₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C ₂₁ -C ₄₀	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
15,0	1,15	1,35	2,45	16,75
180	3,60	3,70	8,77	5,69
500	7,05	7,35	6,19	3,21
1300	16,35	17,77	8,14	0,73
2800	36,15	36,95	6,41	0,49
Keskiarvo			6,39	5,38

Taulukko 14. Jätevesinäytteiden toistettavuus ja poikkeama hiilivetyalueella C₁₀-C₄₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C ₁₀ -C ₄₀	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
15,0	2,30	2,31	0,80	0,09
180	7,20	6,95	7,80	-0,74
500	14,10	14,24	6,86	0,01
1300	32,70	35,26	7,94	0,05
2800	72,30	73,52	6,28	0,02
Keskiarvo			5,94	-0,11

Jäteveden kohdalla menetelmän toistettavuuden suhteellinen keskihajonta oli 6,64 % välillä C₁₀-C₂₀, 6,39 % välillä C₂₁-C₄₀ ja 5,94 % välillä C₁₀-C₄₀. Menetelmän toistettavuuden kokonaispoikkeama oli -2,25 % välillä C₁₀-C₂₀, 5,38 % välillä C₂₁-C₄₀ ja -0,11 % välillä C₁₀-C₄₀. Mitatut tulokset eivät täytä laboratorion asettamat vaatimukset suhteellisen keskihajonnan ollessa yli 5 %. Jäteveden toistettavuus on odotetusti huonompi kuin puhtaampien vesien toistettavuus. Mittauksen raakadata on esitetty kohdassa Liite 3.

4.9 Uusittavuus

Analyysitulosten uusittavuutta tutkittiin ajamalla takaisinsaantokokeissa käytettyjä näytteitä kuutena eri päivänä. Samalla testattiin miten hyvin näytteet säilyvät viikon ajan uutettuina noin 4 °C:n lämpötilassa. Uusittavuutta laskettiin erikseen puhtaammille vesille sekä jätevedelle öljyvakioliuoksen eri lisäysmäärien takia. Mitattujen näytteiden tuloksista laskettiin uusittavuuden keskiarvo, hajonta ja poikkeama tunnetusta pitoisuudesta.

Talous- ja luonnonvesinäytteiden uusittavuusmittausten tulokset esitetään taulukoissa 15,16 ja 17.

Taulukko 15. Talous- ja luonnonvesinäytteiden uusittavuus hiilivetyalueella C₁₀-C₂₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C10-C21	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
12,0	0,11	0,06	25,43	-42,71
28,0	0,22	0,17	4,54	-19,18
60,5	0,44	0,38	3,77	-12,61
320	2,20	2,06	1,84	-6,15
645	4,40	4,17	2,40	-5,23
1450	9,87	9,53	1,58	-3,47
Keskiarvo			2,82	-9,33

Taulukko 16. Talous- ja luonnonvesinäytteiden uusittavuus hiilivetyalueella C₂₁-C₄₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C21-C40	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
12,0	0,11	0,14	11,69	36,62
28,0	0,22	0,25	4,19	17,28
60,5	0,44	0,48	2,34	10,69
320	2,20	2,32	1,33	5,46
645	4,40	4,62	2,33	4,88
1450	9,87	10,19	1,49	3,28
Keskiarvo			2,34	8,32

Taulukko 17. Talous- ja luonnonvesinäytteiden uusittavuus hiilivetyalueella C₁₀-C₄₀

Näyte (vakion lisäysmäärä μl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C ₁₀ -C ₄₀	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettis- esta pitoisuud- esta, B (%)
12,0	0,21	0,20	1,92	-3,20
28,0	0,43	0,43	1,16	-1,08
60,5	0,87	0,87	1,65	-0,22
320	4,40	4,38	0,53	-0,38
645	8,81	8,79	0,28	-0,18
1450	19,74	19,72	0,14	-0,10
Keskiarvo			0,75	-0,39

Talous- ja luonnonvesien uusittavuuden suhteellinen keskihajonta oli 2,82 % välillä C₁₀-C₂₀, 2,34 % välillä C₂₁-C₄₀ ja 0,75 % välillä C₁₀-C₄₀. Menetelmän uusittavuuden kokonaispoikkeama oli -9,33 % välillä C₁₀-C₂₀, 8,32 % välillä C₂₁-C₄₀ ja -0,39 % välillä C₁₀-C₄₀. Analyysimenetelmän mukaan rinnakkaisten näytteiden tulokset saavat poiketa keskiarvosta ±30 %, kun näytteen konsentraatio on alle 3 mg/l, ±20 % kun pitoisuus on 3-10 mg/l ja ±10 % pitoisuuden ylittäessä 10 mg/l. Kun tuloksissa huomioidaan esikäsittelyn aiheuttama laskennallinen kerroin, ovat puhtaisiin vesiin tehtyjen lisäysnäytteiden uusittavuudet hyväksyttävällä tasolla välillä C₁₀-C₄₀. Mittauksen raakadata on esitetty liitteissä 1 ja 2.

Jätevesinäytteiden toistettavuus mittausten tulokset esitetään taulukoissa 18,19 ja 20.

Taulukko 18. Jäteveden uusittavuus hiilivetyalueella C₁₀-C₂₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C10-C21	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
15,0	1,15	0,96	3,38	-16,74
180	3,60	3,34	1,56	-8,47
500	7,05	6,66	1,16	-5,53
1300	16,35	16,70	2,86	2,15
2800	36,15	37,41	2,76	3,48
Keskiarvo			2,34	-5,02

Taulukko 19. Jäteveden uusittavuus hiilivetyalueella C₂₁-C₄₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C21-C40	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
15,0	1,15	1,35	0,99	17,17
180	3,60	3,79	1,49	3,93
500	7,05	7,41	0,94	5,11
1300	16,35	16,07	2,74	-1,71
2800	36,15	35,05	2,89	-3,04
Keskiarvo			1,81	4,29

Taulukko 20. Jäteveden uusittavuus hiilivetyalueella C₁₀-C₄₀.

Näyte (vakion lisäysmäärä µl)	Laskennallinen pitoisuus näytteessä (mg/l) C ₁₀ -C ₄₀	Keskiarvo (mg/l)	Keskihajonta (%)	Poikkeama teoreettisesta pitoisuudesta, B (%)
15,0	2,30	2,30	1,03	0,00
180	7,20	7,13	0,63	-2,28
500	14,10	14,07	0,21	-0,21
1300	32,70	32,77	0,17	0,22
2800	72,30	72,46	0,16	0,22
Keskiarvo			0,44	-0,41

Jäteveden uusittavuuden suhteellinen keskihajonta oli 2,34 % välillä C₁₀-C₂₀, 1,81 % välillä C₂₁-C₄₀ ja 0,44 % välillä C₁₀-C₄₀. Menetelmän uusittavuuden kokonaispoikkeama oli -5,0 % välillä C₁₀-C₂₀, 4,3 % välillä C₂₁-C₄₀ ja -0,41 % välillä C₁₀-C₄₀. Analyysimenetelmän mukaan rinnakkaisten näytteiden tulokset saavat poiketa keskiarvosta ±30 %, kun näytteen konsentraatio on alle 3 mg/l, ±20 % kun pitoisuus on 3-10 mg/l ja ±10 % pitoisuuden ylittäessä 10 mg/l. Kun tuloksissa huomioidaan esikäsittelyn aiheuttama laskennallinen kerroin, ovat jäteveteen tehtyjen lisäysnäytteiden uusittavuudet hyväksyttävällä tasolla.

4.10 Mittausepävarmuus

Vesinäytteiden öljymenetelmälle laskettiin laajennettu mittausepävarmuus menetelmän yhdistettyjen keskihajontojen avulla käyttämällä kaavoja 6 ja 7 [27]:

$$S_{tot} = \sqrt{(S_I)^2 + (S_{II})^2 + (S_{III})^2} \quad (6)$$

S_{tot} = Yhdistetty mittausepävarmuus

S_I = Menetelmän toistettavuuden keskihajonta

S_{II} = Menetelmän uusittavuuden keskihajonta

S_{III} = Menetelmän tarkkuus (poikkeama)

$$\text{Laajennettu mittausepävarmuus} = 2 \times S_{tot} \quad (7)$$

Talous- ja luonnonvesinäytteen hiilivetytulosten (C₁₀-C₄₀) mittausepävarmuus oli ± 16 % pitoisuuden ollessa välillä 0,05-0,2 mg/l, 5 % alueella 0,2-0,5 mg/l, ± 2 % pitoisuuden ylittäessä 0,5 mg/l. Menetelmä täyttää analyysimenetelmässä esitetyt mittausepävarmuusvaatimukset talousvesinäytteen kohdalla.

Jätevesinäytteen hiilivetytulosten (C₁₀-C₄₀) mittausepävarmuus oli ± 16 % pitoisuuden ylittäessä 0,5 mg/l. Jäteveden pienimmillä pitoisuuksilla mittausepävarmuus oli liian korkea. Menetelmä täyttää analyysimenetelmässä esitetyt mittausepävarmuuden tavoitteet jätevesinäytteen kohdalla. Talous-, luonnon- ja jätevesinäytteen hiilivetytulosten mittausepävarmuuden raakadata on esitetty liitteessä 4.

5 Yhteenveto ja tulosten tulkinta

GC-FID- laitteiston sekä menetelmän validointia voidaan pitää onnistuneena edellä esitettyjen validointitulosten perusteella. Menetelmä täyttää sille asetetut laatuvaatimukset. Laitteistoa voidaan näin ollen käyttää vesinäytteiden öljyhiilivetytypitoisuuden määrittämiseen hiilivetyalueella C₁₀-C₄₀ talous-, luonnon- sekä jätevesille. Validointiin liittyvä raakadata on esitetty liitteissä 1-4.

Tulevaisuudessa mittausalueen lineaarisuutta voisi enemmän tutkia yli 2000 mg/l pitoisuudella sekä tarkastella enemmän kolonnin kontaminaatioherkkyyttä tuoreilla nollanäytteillä. Menetelmää voi tarvittaessa kehittää jätevesille, koska jätevedet usein vaativat esimerkiksi rasvan poiston, jotta voitaisiin tutkia tarkemmin mineraaliöljyjä eikä rasvoja jätevesinäytteistä. Toinen vaihtoehto on erottaa jäteveden esikäsittelyn aikana rasva ja mineraaliöljy toisistaan sekä selvittää kummankin pitoisuus erikseen.

Opinnäytetyöprosessi tuotti tärkeää kokemusta menetelmän validoinnista, GC-FID-tekniikan teoriasta sekä sen käytännön sovelluksista.

Lähteet

- [1] Structure and Nomenclature of Hydrocarbons. 28.9.2004. Verkkoaineisto. Division of Chemical Education Department of Chemistry. Purdue University. <<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/1organic/organic.html>>. Luettu 10.9.2017.
- [2] Hydrocarbons. 2015. Verkkoaineisto. Petroleum.co.uk. <<http://www.petroleum.co.uk/hydrocarbons>>. Luettu 10.9.2017.
- [3] Hästbacka, Kaj. 1992. Neste – öljystä muoveihin. Espoo: Frenckellin Kirjapaino Oy.
- [4] Maaperänkunnostusohjelmat. 2016. Verkkoaineisto. Öljy- ja biopolttoaineala ry. <<http://www.oil.fi/fi/ymparisto/maaperankunnostusohjelmat>>. Luettu 10.9.2017.
- [5] Öljy Suomen kansantaloudessa. 2016. Verkkoaineisto. Öljy- ja biopolttoaineala ry. <<http://www.oil.fi/fi/tietoa-oljysta/oljy-suomen-kansantaloudessa>>. Luettu 10.9.2017.
- [6] Gråsten, Jonne. 2008. Öljyvahingot Etelä-Savossa – priorisointi- ja toimintamalli. Pro gradu. Etelä-Savon Ympäristökeskus.
- [7] Suomen kasvihuonekaasupäästöt 2016. 24.5.2017. Verkkoaineisto. Tilastokeskus. <http://tilastokeskus.fi/til/khki/2016/khki_2016_2017-05-24_kat_001_fi.html>. Luettu 11.9.2017.
- [8] Öljyn käyttäytyminen maaperässä. 16.8.2013. Verkkoaineisto. Suomen ympäristökeskus SYKE. <http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Oljy_ ja_kemikaalivahinkojen_torjunta/Oljyvahinkojen_torjunta_maaalueilla/Oljyn_kayttaytyminen_maaperassa>. Luettu 12.9.2017.
- [9] Pilaantuneet alueet. 3.2.2016. Verkkoaineisto. Ympäristöministeriö. <http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Ymparisto/Pilaantuneet_alueet>. Luettu 11.9.2017.

- [10] Sunita, J. Varjani. 2017. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. Biore-source Technology. Vol. 223, s. 277–286.
- [11] Valtioneuvoston asetus vesienhoidon järjestämisestä. 2006. 1040/30.11.2006.
- [12] Valtioneuvoston asetus nestemäisten polttoaineiden jakeluasemien ympäristön-suojeluvaatimuksista. 2010. 444/2010.
- [13] Haapala, Teemu. 2.12.2017. Teollisuusjätevesisopimus Karkkilaan. Insinööriyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- [14] J. Niiranen ja S. Jaarinen, Laboratorion analyysitekniikka, Helsinki: Edita Prima Oy, 2008.
- [15] M. Riekkola ja T. Hyötyläinen, Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat, Helsinki:Helsingin Yliopisto, 2000.
- [16] P. Magni et al. 1998. 20th International Symposium on Capillary Chromatography.
- [17] Florisil product information. 2003. Verkkoainesto. Sigma- Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/f9127pis.pdf>. Luettu 9.10.2017.
- [18] Splitless Solvent Effect. 2016. Verkkoaineisto. Rajan Scientific Australia Pty Ltd. <<http://www.sge.com/support/training/injection/injectionsplit-and-splitless-injection/splitless-solvent-effect>>. Luettu 11.9.2017.
- [19] SFS-EN ISO 9377-2. Veden laatu. Öljyn hiilivetyindeksin määrittäminen. Osa 2: Liuotinnuuttoon ja kaasukromatografiaan perustuva menetelmä. 19.2.2001. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- [20] Suomi, Johanna. 2009. Kemiallisen näytteen esikäsittely. 1. painos. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.

[21] SFS- 3010: Veden ja öljyn määrittäminen. Infrapunaspektrofotometrinen menetelmä. 16.6.1980. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

[22] EPA 413.1. Oil And Grease (Gravimetric, Separatory Funnel Extraction). 1978. National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES).

[23] V.I. Vershinin, S.V. Petrov. 2016. The estimation of total petroleum hydrocarbons content in waste water by IR spectrometry with multivariate calibrations. Talanta. Vol. 148, s 163–169.

[24] Triklooritrifluorietaanin kansainvälinen kemikaalikortti. 2005. Verkkoaineisto. TTL. <<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0050.htm>>. Luettu 14.9.2017.

[25] Product Catalogue - OilScreenWater (Crystals)®. 2011. Verkkoaineisto. Cheiron Resources LTD. <<http://www.cheiron-resources.com/osw.php>>. Luettu 14.9.2017.

[26] TPH (Total Petroleum Hydrocarbons), Method 10050. 2017. Verkkoaineisto. Hach Company. <<https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639983907>>. Luettu 15.9.2017.

[27] Novalab Oy:n laatukäsikirja.

[28] E. Hiltunen, L. Linko, S. Hemminki, M. Hägg, E. Järvenpää, P. Saarinen, S. Simonen, P. Kärhä. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Espoo: Metrologian neuvottelukunta ja Mittatekniikan keskus, MIKES.

Liite 1. Talousvesi

Toistettavuus ja poikkeama: C10-C20 ja C21-C40

Ajopäivä	Ajettu määrä, vakion [käsittönohjelmassa]	Uusi laite, K376, C10-C20 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Suhteellinen keskihajonta (%)	Poikkeama, tunnustusta, pitoisuudesta (%)	Uusi laite, K376, C21-C40 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Suhteellinen keskihajonta (%)	Poikkeama, tunnustusta, pitoisuudesta (%)
28.4.2017	12	0,08	0,09	0,01	6,44	23,75	0,11	0,12	0,01	10,38	4,66
28.4.2017	12	0,09					0,12				
28.4.2017	12	0,08					0,10				
28.4.2017	12	0,08					0,11				
28.4.2017	12	0,09					0,13				
28.4.2017	12	0,09					0,13				
28.4.2017	28	0,18	0,19	0,01	2,77	15,19	0,23	0,24	0,01	3,73	9,04
28.4.2017	28	0,19					0,24				
28.4.2017	28	0,18					0,23				
28.4.2017	28	0,19					0,25				
28.4.2017	28	0,19					0,24				
28.4.2017	28	0,19					0,25				
28.4.2017	60,5	0,41	0,41	0,01	1,35	8,11	0,47	0,47	0,01	2,10	6,26
28.4.2017	60,5	0,41					0,47				
28.4.2017	60,5	0,4					0,47				
28.4.2017	60,5	0,4					0,48				
28.4.2017	60,5	0,41					0,47				
28.4.2017	60,5	0,4					0,45				
28.4.2017	320	2,05	2,09	0,03	1,27	4,96	2,30	2,28	0,02	1,02	3,59
28.4.2017	320	2,1					2,30				
28.4.2017	320	2,12					2,27				
28.4.2017	320	2,12					2,24				
28.4.2017	320	2,08					2,29				
28.4.2017	320	2,09					2,29				
28.4.2017	645	4,19	4,20	0,04	0,99	4,71	4,49	4,51	0,02	0,47	2,29
28.4.2017	645	4,23					4,51				
28.4.2017	645	4,17					4,53				
28.4.2017	645	4,24					4,50				
28.4.2017	645	4,14					4,49				
28.4.2017	645	4,24					4,54				

Talousvesi, Uusittavuus C10-C20 ja C21-C40

Ajopäivä	Ajettavuusaste, väkiloa. lisäkapasiteetti (ml)	Uusi laite, K376, C10- C20 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Polkkesäma-tuotetusta, pitoisuudesta, (%)	Uusi laite, K376, C21- C40 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Polkkesäma-tuotetusta, pitoisuudesta, (%)
28.4.2017	12	0,1	0,1	0,0	,45,4	0,1	0,1	0,0	34,1
2.5.2017	12	0,1				0,1			
3.5.2017	12	0,1				0,2			
4.5.2017	12	0,0				0,2			
5.5.2017	12	0,1				0,2			
8.5.2017	12	0,1				0,2			
28.4.2017	28	0,2	0,2	0,0	,17,7	0,2	0,3	0,0	14,7
2.5.2017	28	0,2				0,3			
3.5.2017	28	0,2				0,3			
4.5.2017	28	0,2				0,3			
5.5.2017	28	0,2				0,3			
8.5.2017	28	0,2				0,3			
28.4.2017	60,5	0,4	0,4	0,0	,14,0	0,5	0,5	0,0	11,3
2.5.2017	60,5	0,4				0,5			
3.5.2017	60,5	0,4				0,5			
4.5.2017	60,5	0,4				0,5			
5.5.2017	60,5	0,4				0,5			
8.5.2017	60,5	0,4				0,5			
28.4.2017	320	2,1	2,1	0,0	,6,1	2,3	2,3	0,0	5,3
2.5.2017	320	2,1				2,3			
3.5.2017	320	2,0				2,3			
4.5.2017	320	2,1				2,3			
5.5.2017	320	2,1				2,3			
8.5.2017	320	2,0				2,4			
28.4.2017	645	4,2	4,1	0,1	,5,9	4,5	4,6	0,1	4,9
2.5.2017	645	4,2				4,6			
3.5.2017	645	4,2				4,6			
4.5.2017	645	4,2				4,6			
5.5.2017	645	4,2				4,6			
8.5.2017	645	3,9				4,9			
28.4.2017	1450	9,5	9,4	0,2	,5,2	10,1	10,4	0,2	4,9
2.5.2017	1450	9,5				10,2			
3.5.2017	1450	9,4				10,3			
4.5.2017	1450	9,4				10,3			
5.5.2017	1450	9,3				10,4			
8.5.2017	1450	8,9				10,8			

Talousvesi, tarkkuus (takaisinsaantokoe)

Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C10-C40 (mg/l), ei lisäystä	C10-C40 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	0,06	0,06	0	0	0	100
12	0,06	0,2	0,02	7,4	0,2	91,2
28	0,06	0,4	0,01	2,5	0,4	96,5
60,5	0,06	0,9	0,01	1,0	0,9	99,3
320	0,06	4,4	0,02	0,4	4,4	99,3
645	0,06	8,7	0,05	0,6	8,8	98,8
1450	0,06	19,6	0,01	0,1	19,8	99,4
Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C10-C21 (mg/l), ei lisäystä	C10-C21 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	0,01	0,01	0	0	0	100
12	0,01	0,1	0,01	6,4	0,1	76,3
28	0,01	0,2	0,01	2,8	0,2	84,8
60,5	0,01	0,4	0,01	1,4	0,4	91,9
320	0,01	2,1	0,03	1,3	2,2	95,0
645	0,01	4,2	0,04	1,0	4,4	95,3
1450	0,01	9,5	0,19	2,0	9,9	96,4
Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C21-C40 (mg/l), ei lisäystä	C21-C40 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	0,05	0,05	0	0	0	100
12	0,05	0,1	0,01	10,4	0,1	104,7
28	0,05	0,2	0,01	3,7	0,2	109,0
60,5	0,05	0,5	0,01	2,1	0,4	106,3
320	0,05	2,3	0,02	1,0	2,2	103,6
645	0,05	4,5	0,02	0,5	4,4	102,3
1450	0,05	10,1	0,18	1,8	9,9	102,5

Liite 2. Luonnonvesi.

Toistettavuus ja poikkeama: C10-C20 ja C21-C40

Ajopäivä	Ajettu piste, vakion liikevälimäärä (µl)	Uusi laite, K376, C10-C20 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Suhteellinen keskihajonta (%)	Poikkeama, tuottoaste, pitoisuudesta (%)	Uusi laite, K376, C21-C40 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Suhteellinen keskihajonta (%)	Poikkeama, tuottoaste, pitoisuudesta (%)
4.5.2017	12	0,06	0,06	0,01	15,94	-39,23	0,14	0,13	0,01	6,12	31,40
4.5.2017	12	0,06					0,14				
4.5.2017	12	0,08					0,12				
4.5.2017	12	0,06					0,14				
4.5.2017	12	0,06					0,13				
4.5.2017	12	0,05					0,13				
4.5.2017	28	0,17	0,17	0,01	3,32	-21,47	0,26	0,26	0,01	2,01	22,16
4.5.2017	28	0,17					0,25				
4.5.2017	28	0,16					0,25				
4.5.2017	28	0,16					0,26				
4.5.2017	28	0,16					0,26				
4.5.2017	28	0,17					0,26				
4.5.2017	60,5	0,38	0,38	0,01	2,80	-12,94	0,48	0,48	0,01	1,07	12,20
4.5.2017	60,5	0,38					0,48				
4.5.2017	60,5	0,36					0,49				
4.5.2017	60,5	0,37					0,48				
4.5.2017	60,5	0,39					0,49				
4.5.2017	60,5	0,37					0,48				
4.5.2017	320	2,11	2,10	0,02	0,89	-4,07	2,28	2,28	0,02	0,83	3,99
4.5.2017	320	2,10					2,29				
4.5.2017	320	2,07					2,31				
4.5.2017	320	2,12					2,26				
4.5.2017	320	2,10					2,28				
4.5.2017	320	2,12					2,26				
4.5.2017	645	4,27	4,25	0,02	0,53	-3,47	4,53	4,54	0,02	0,39	3,28
4.5.2017	645	4,24					4,57				
4.5.2017	645	4,25					4,54				
4.5.2017	645	4,24					4,55				
4.5.2017	645	4,21					4,55				

Luonnonvesi, Uusittavuus C10-C20 ja C21-C40

Ajopäivä	Ajettu väylä, väylän pituus (km)	Uusi laite, K376, C10-C20 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Boikkama-tuotteen pitoisuudesta (%)	Uusi laite, K376, C21-C40 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Boikkama-tuotteen pitoisuudesta (%)
4.5.2017	12	0,1	0,1	0,01	-40,0	0,1	0,1	0,01	39,2
6.5.2017	12	0,1				0,1			
9.5.2017	12	0,1				0,1			
11.5.2017	12	0,1				0,1			
12.5.2017	12	0,1				0,1			
15.5.2017	12	0,0				0,2			
4.5.2017	28	0,2	0,2	0,01	-20,6	0,3	0,3	0,01	19,8
6.5.2017	28	0,2				0,2			
9.5.2017	28	0,2				0,3			
11.5.2017	28	0,2				0,3			
12.5.2017	28	0,2				0,2			
15.5.2017	28	0,2				0,3			
4.5.2017	60,5	0,4	0,4	0,01	-11,2	0,5	0,5	0,01	10,1
6.5.2017	60,5	0,4				0,5			
9.5.2017	60,5	0,4				0,5			
11.5.2017	60,5	0,4				0,5			
12.5.2017	60,5	0,4				0,5			
15.5.2017	60,5	0,4				0,5			
4.5.2017	320	2,1	2,1	0,04	-6,2	2,3	2,3	0,03	5,7
6.5.2017	320	2,1				2,3			
9.5.2017	320	2,0				2,4			
11.5.2017	320	2,1				2,3			
12.5.2017	320	2,0				2,3			
15.5.2017	320	2,0				2,4			
4.5.2017	645	4,3	4,2	0,1	-4,6	4,6	4,6	0,1	4,9
6.5.2017	645	4,3				4,6			
9.5.2017	645	4,1				4,6			
11.5.2017	645	4,3				4,5			
12.5.2017	645	4,2				4,6			
15.5.2017	645	4,1				4,8			
4.5.2017	1450	9,8	9,7	0,1	-1,7	10,0	10,0	0,1	1,6
6.5.2017	1450	9,8				9,9			
9.5.2017	1450	9,6				10,1			
11.5.2017	1450	9,6				10,1			
12.5.2017	1450	9,6				10,1			
15.5.2017	1450	9,7				10,0			

Luonnonvesi, tarkkuus (takaisinsaantokoe)

Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C10-C40 (mg/l), ei lisäystä	C10-C40 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	0,04	0,04	0	0	0	100
12	0,04	0,2	0,01	2,6	0,2	96,9
28	0,04	0,4	0,00	1,0	0,4	100,3
60,5	0,04	0,9	0,01	0,9	0,9	99,6
320	0,04	4,4	0,01	0,1	4,4	100,0
645	0,04	8,8	0,02	0,2	8,8	99,9
1450	0,04	19,7	0,01	0,0	19,7	100,0
Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C10-C21 (mg/l), ei lisäystä	C10-C21 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	0,01	0,01	0	0	0	100
12	0,01	0,1	0,01	15,9	0,1	60,8
28	0,01	0,2	0,01	3,3	0,2	78,5
60,5	0,01	0,4	0,01	2,8	0,4	87,1
320	0,01	2,1	0,02	0,9	2,2	95,9
645	0,01	4,2	0,02	0,5	4,4	96,5
1450	0,01	9,8	0,04	0,4	9,9	99,3
Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C21-C40 (mg/l), ei lisäystä	C21-C40 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	0,03	0,03	0	0	0	100
12	0,03	0,1	0,01	6,1	0,1	131,4
28	0,03	0,3	0,01	2,0	0,2	122,2
60,5	0,03	0,5	0,01	1,1	0,4	112,2
320	0,03	2,3	0,02	0,8	2,2	104,0
645	0,03	4,5	0,02	0,4	4,4	103,3
1450	0,03	9,9	0,03	0,3	9,9	100,7

Liite 4. Jätevesi

Toistettavuus ja poikkeama: C10-C20 ja C21-C40

Ajopäivä	Ajettu ajate- vakion lisäermäärä(µl)	Uusi laite, K376, C10- C20 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Suhteellinen keskihajonta (%)	Poikkeama- tuoottajia- pitoisuudesta, (%)	Uusi laite, K376, C21- C40 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Suhteellinen keskihajonta (%)	Poikkeama- tuoottajia- pitoisuudesta, (%)
10.5.2017	15	0,97	0,97	0,04	3,62	,16,50	1,35	1,35	0,03	2,45	16,75
10.5.2017	15	0,99					1,36				
10.5.2017	15	0,96					1,35				
10.5.2017	15	1,02					1,29				
10.5.2017	15	0,93					1,38				
10.5.2017	15	0,93					1,38				
10.5.2017	180	3,31	3,25	0,23	6,96	,7,11	3,74	3,70	0,32	8,77	5,69
10.5.2017	180	3,37					3,92				
10.5.2017	180	3,45					3,86				
10.5.2017	180	3,36					3,81				
10.5.2017	180	3,21					3,83				
10.5.2017	180	2,82					3,05				
10.5.2017	500	6,33	6,89	0,60	8,70	,3,27	7,52	7,35	0,46	6,19	3,21
10.5.2017	500	6,92					7,39				
10.5.2017	500	7,65					8,02				1
10.5.2017	500	6,98					7,06				
10.5.2017	500	7,38					7,45				
10.5.2017	500	6,08					6,67				
10.5.2017	1300	16,15	17,49	1,36	7,79	,0,84	16,51	17,77	1,45	8,14	0,73
10.5.2017	1300	16,34					16,34				
10.5.2017	1300	17,62					17,65				
10.5.2017	1300	17,18					17,43				
10.5.2017	1300	17,71					18,40				
10.5.2017	1300	19,94					20,28				
10.5.2017	2800	36,11	36,57	2,25	6,15	,0,54	36,21	36,95	2,37	6,41	0,49
10.5.2017	2800	36,04					36,21				
10.5.2017	2800	32,63					33,00				
10.5.2017	2800	38,07					38,89				
10.5.2017	2800	39,04					39,56				
10.5.2017	2800	37,53					37,82				

Jätevesi, Uusittavuus C10-C20 ja C21-C40

Ajopäivä	Ajettu ajoneuvon lisäpaino (u.l.)	Uusi laite, K376, C10- C20 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Polkupyörä tuotetusta pitoisuudesta (%)	Uusi laite, K376, C21- C40 (mg/l)	Pitoisuuden keskiarvo (mg/l)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/l)	Polkupyörä tuotetusta pitoisuudesta (%)
10.5.2017	15	1,0	1,0	0,03	16,7	1,4	1,3	0,01	17,2
11.5.2017	15	1,0				1,3			
13.5.2017	15	1,0				1,3			
15.5.2017	15	0,9				1,4			
16.5.2017	15	0,9				1,3			
17.5.2017	15	0,9				1,4			
10.5.2017	180	3,3	3,3	0,05	8,5	3,8	3,8	0,06	3,9
11.5.2017	180	3,4				3,8			
13.5.2017	180	3,4				3,7			
15.5.2017	180	3,3				3,8			
16.5.2017	180	3,3				3,9			
17.5.2017	180	3,4				3,7			
10.5.2017	500	6,6	6,7	0,08	5,5	7,5	7,4	0,07	5,1
11.5.2017	500	6,8				7,3			
13.5.2017	500	6,7				7,4			
15.5.2017	500	6,6				7,4			
16.5.2017	500	6,6				7,4			
17.5.2017	500	6,7				7,4			
10.5.2017	1300	16,2	16,7	0,48	2,1	16,4	16,1	0,44	1,7
11.5.2017	1300	16,3				16,5			
13.5.2017	1300	16,5				16,3			
15.5.2017	1300	16,8				16,0			
16.5.2017	1300	16,8				16,0			
17.5.2017	1300	17,6				15,3			
10.5.2017	2800	36,1	37,4	1,0	3,5	36,2	35,1	1,0	3,0
11.5.2017	2800	36,8				35,8			
13.5.2017	2800	36,9				35,6			
15.5.2017	2800	37,5				34,9			
16.5.2017	2800	38,4				34,0			
17.5.2017	2800	38,8				33,8			

Jätevesi, tarkkuus (takaisinsaatokoe)

Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C10-C40 (mg/l), ei lisäystä	C10-C40 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	2,01	2,01	0	0	0	100
15	2,01	2,3	0,02	0,8	2	99,9
180	2,01	7,0	0,54	7,8	7	99,3
500	2,01	14,2	0,98	6,9	14	100,0
1300	2,01	35,3	2,80	7,9	35	99,9
2800	2,01	73,5	4,61	6,3	74	100,0
Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C10-C21 (mg/l), ei lisäystä	C10-C21 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	0	0	0	0	0	100
15	0,01	1,0	0,04	3,6	1	83,5
180	0,01	3,3	0,23	7,0	4	92,9
500	0,01	6,9	0,60	8,7	7	96,7
1300	0,01	17,5	1,36	7,8	18	99,2
2800	0,01	36,6	2,25	6,1	37	99,5
Ajettu näyte, vakion lisäysmäärä (µl)	C21-C40 (mg/l), ei lisäystä	C21-C40 (mg/l), std. lisäyksellä, Keskiarvo	Hajonta (mg/l)	Suhteellinen hajonta (%)	Oletettu pitoisuus (mg/l)	Takaisin-saanto (%)
0	2,01	2,01	0	0	0	100
15	2,01	1,4	0,03	2,5	1	116,7
180	2,01	3,7	0,32	8,8	4	105,7
500	2,01	7,4	0,46	6,2	7	103,2
1300	2,01	17,8	1,45	8,1	18	100,7
2800	2,01	36,9	2,37	6,4	37	100,5

Liite 4. Talous- ja luonnonvesi, laajennettu mittausepävarmuus

LIITE: Validointitulosten raakadata – Talous- ja luonnonvesi, laajennettu mittausepävarmuus välillä alueella C10-C20

Näyte	kalibrintialueella vastaava pitoisuus	Arvioitu pitoisuus näytteessä (mg/l)	Toistettavuus	Uusittavuus	Tarkkuus	Yhdistetty keskihajonta (C10-C21)		Laajennettu mittausepävarmuus (C10-C21)	
			%	%	%	%	%		
	25	0,11	11,2	25,4	31,5	42,0		84,0	
	50	0,22	3,0	4,5	18,3	19,1		38,3	
	100	0,44	2,1	3,8	10,5	11,4		22,7	
	500	2,2	1,1	1,8	4,5	5,0		10,0	
	1000	4,4	0,8	2,4	4,1	4,8		9,6	
	2200	9,9	1,2	1,6	2,2	2,9		5,9	
	Menetelmä		1,6	2,8	7,9	8,6		17,1	

LIITE: Validointitulosten raakadata – Talous- ja luonnonvesi, laajennettu mittausepävarmuus välillä alueella C21-C40.

Näyte	kalibrintialueella vastaava pitoisuus	Arvioitu pitoisuus näytteessä (mg/l)	Toistettavuus	Uusittavuus	Tarkkuus	Yhdistetty keskihajonta (C21-C40)		Laajennettu mittausepävarmuus (C21-C40)	
			%	%	%	%	%		
	25	0,11	8,3	11,7	18,0	23,0		46,0	
	50	0,22	2,9	4,2	15,6	16,4		32,8	
	100	0,44	1,6	2,3	9,2	9,7		19,3	
	500	2,2	0,9	1,3	3,8	4,1		8,2	
	1000	4,4	0,4	2,3	2,8	3,7		7,3	
	2200	9,9	1,1	1,5	1,6	2,4		4,9	
	Menetelmä		1,4	2,3	6,6	7,1		14,3	

LIITE: Validointitulosten raakadata – Talous- ja luonnonvesi, laajennettu mittausepävarmuus välillä alueella C10-C40.

Näyte	kalibrintialueella vastaava pitoisuus	Arvioitu pitoisuus näytteessä (mg/l)	Toistettavuus	Uusittavuus	Tarkkuus	Yhdistetty keskihajonta (C10-C40)		Laajennettu mittausepävarmuus (C10-C40)	
			%	%	%	%	%		
	50	0,22	5,0	1,9	5,9	8,0		16,0	
	100	0,44	1,7	1,2	1,6	2,6		5,2	
	200	0,88	0,9	1,6	0,6	2,0		3,9	
	1000	4,40	0,3	0,5	0,3	0,7		1,4	
	2000	8,80	0,4	0,3	0,6	0,8		1,6	
	4400	20,00	0,1	0,1	0,3	0,3		0,7	
	Menetelmä		1,4	0,9	1,6	2,3		4,6	

Jätevesi, laajennettu mittausepävarmuus

LIITE: Validointitulosten raakadata – Jätevesi, laajennettu mittausepävarmuus välillä alueella C21-C40.

Näyte	kalibrointialueella vastaava pitoisuus	Arvioitu pitoisuus näytteessä (mg/l)	Toistettavuus	Uusittavuus	Tarkkuus	Yhdistetty keskihajonta (C21-C40)		Laajennettu mittausepävarmuus (C21-C40)	
						%	%	%	%
	260	1,2	2,45	0,99	-16,75	16,96		33,91	
	820	3,7	8,77	1,49	-5,69	10,56		21,12	
	1600	7,1	6,19	0,94	-3,21	7,04		14,08	
	3700	16,4	8,14	2,74	-0,73	8,62		17,24	
	8100	36,2	6,41	2,89	-0,49	7,05		14,09	
	Menetelmä		7,38	2,01	-2,53	8,06		16,11	

LIITE: Validointitulosten raakadata – Jätevesi, laajennettu mittausepävarmuus välillä alueella C10-C40.

Näyte	kalibrointialueella vastaava pitoisuus	Arvioitu pitoisuus näytteessä (mg/l)	Toistettavuus	Uusittavuus	Tarkkuus	Yhdistetty keskihajonta (C10-C40)		Laajennettu mittausepävarmuus (C10-C40)	
						%	%	%	%
	520	2,3	0,80	1,03	0,09	1,31		2,62	
	1600	7,3	7,80	0,63	0,74	7,86		7,92	
	3200	14	6,86	0,21	0,01	6,87		13,74	
	7400	33	7,94	0,17	0,05	7,94		15,88	
	16300	72	6,28	0,16	0,02	6,28		12,56	
	Menetelmä		5,94	0,44	0,18	5,96		11,91	

LIITE: Validointitulosten raakadata – Jätevesi, laajennettu mittausepävarmuus välillä alueella C10-C20.

Näyte	kalibrointialueella vastaava pitoisuus	Arvioitu pitoisuus näytteessä (mg/l)	Toistettavuus	Uusittavuus	Tarkkuus	Yhdistetty keskihajonta (C10-C21)		Laajennettu mittausepävarmuus (C10-C21)	
						%	%	%	%
	260	1,2	3,62	3,38	16,50	17,23		34,46	
	820	3,7	6,96	1,56	7,11	10,08		20,15	
	1600	7,1	8,70	1,16	3,27	9,37		18,73	
	3700	16	7,79	2,86	0,84	8,34		16,68	
	8100	36	6,15	2,76	0,54	6,76		13,52	
	Menetelmä		7,40	2,08	2,94	8,23		16,46	