



# Lentopolttoaineen bio-osuuden määritys nestetuikelaskurilla

Menetelmän kehitys ja validointi

Janita Kuusisto

OPINNÄYTETYÖ  
Helmikuu 2020  
Laboriotekniikka (insinööri AMK)

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

KUUSISTO, JANITA:

Lentopolttoaineen bio-osuuden määrittäminen nestetuikelaskurilla: Menetelmän kehitys ja validointi

Opinnäytetyö 69 sivua, joista liitteitä 13 sivua  
Helmikuu 2020

---

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia standardissa DIN 51637:2015-04 kuvattua suoraa nestetuikelaskurimenetelmän sopivuutta lentopolttoaineseoksen uusiutuvan osuuden, eli bio-osuuden, mittaamiseen. Työn kokeellinen osa suoritettiin Neste Oyj:n Porvoon laadunvalvontalaboratoriossa heidän nestetuikelaskurillaan. Työn tarkoituksena oli muokata standardissa kuvattua menetelmää tarkemmaksi energiaikkunan optimoinnin avulla, ja arvioida menetelmän sopivuutta käyttötarkoitukseensa validointiparametrien avulla.

Työssä mitatut näytteet olivat itsetehtyjä standardeja, jotka oli valmistettu punnitsemalla 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50, 75 ja 100 wt-% uusiutuvaa lentopolttoainetta fossiiliseen polttoaineeseen sekoitettuna. Näytteitä mitattiin toistuvasti kehitetyllä menetelmällä nestetuikekoktaili Gold Ultima F:n 1:1 suhteeseen sekoittamisen jälkeen. Osa standardeista lähetettiin kahteen kiihdytinmassaspektrometrilaboratorioon referenssitulosten saamiseksi. Menetelmän sopivuuden arviointiin käytetyt validointiparametrit olivat lineaarisuus, ilmaisu- ja määrittämissrajat, mittaustarkkuus, sekä menetelmän laajennettu mittauserävarmuus, joka laskettiin Suomen ympäristökeskuksen SYKE:n MUKit-ohjelman avulla.

Työn tavoite ja tarkoitukset toteutuivat. Kehitetty menetelmä todettiin hyväksyttävän tarkaksi lentopolttoaineen bio-osuuden mittaamiseen. Menetelmän ilmaisurajaksi arvioitiin 0,5 wt-%, ja määrittämissrajaksi 1,8 wt-%. Sen lineaarisuusalueeksi todettiin 2-100 wt-% bio-osuutta. SYKE:n MUKit-ohjelmalla laskettujen laajennettujen epävarmuuksien perusteella 2-26,8 wt-% bio-osuuden alueella tulos voidaan ilmoittaa  $\pm 1$  wt-% virheellä, ja 26,8-100 wt-% alueella  $\pm 3$  % virheellä.

---

Asiasanat: radiohiili, uusiutuva polttoaine, lentopolttoaine, biopolttoaine, bio-osuus, LSC, nestetuikelaskuri, validointi

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

KUUSISTO, JANITA:

Determination of Biogenic Content in Jet Fuel with Liquid Scintillation Counter:  
Method Development and Validation

Bachelor's thesis 69 pages, appendices 13 pages  
February 2020

---

The purpose of this thesis was to investigate the suitability of a method specified in DIN 51637:2015-04 to measure renewable, also known as biogenic, content in jet fuel samples using direct method with Liquid Scintillation Counter (LSC). The experimental phase of this thesis was carried out in the quality control laboratory of Neste Corporation in Porvoo, using their equipment. The objects of this thesis were to enhance the precision of the method by determining an optimal energy range for the measurements, and to determine the suitability of the method for its intended use using validation parameters.

The samples used in this thesis were self-made standards, prepared by weighing, containing 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50, 75 ja 100 wt-% renewable jet fuel mixed with fossil jet fuel. The prepared samples were measured several times with the determined method, after mixing the sample with scintillation cocktail Gold Ultima F in an approximately 1:1 ratio. Some samples were measured in two acceleration mass spectrometer (AMS) laboratories for reference values. The validation parameters used to estimate the suitability of the method were linearity, limits of detection and quantitation, measurement precision, and expanded measurement uncertainty, which was calculated using the MUKIT-software provided by the Finnish Environmental Institute (SYKE).

The object and purposes of the thesis were fulfilled. The method was concluded to be precise enough for its intended use. The method was found linear at the range of 2-100 wt-% biogenic content. The concluded limits of detection and quantification were 0,5 wt-% and 1,8 wt-%, respectively. The expanded measurement uncertainties, which can be used as estimations of measurement error, were found to be  $\pm 1$  wt-% for concentrations 2-26,8 wt-% biogenic content, and  $\pm 3$  % for concentrations 26,8-100 wt-%.

---

Key words: radiocarbon, renewable fuel, jet fuel, biofuel, biogenic mass, LSC, validation

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	7
2	TEORIA .....	9
	2.1 Bio-osuuden mittaus ja DIN 51637:2015-04 -standardi.....	9
	2.2 Radiohiili .....	10
	2.2.1 Ilmakehän radiohiilen aktiivisuuden muutos .....	11
	2.3 Nestetuikelaskuri.....	12
	2.3.1 Nestetuikelaskurin tarkkuuden parantaminen.....	13
	2.3.2 Bio-osuuden määrittäminen nestetuikeanalysointilaboratoriossa.....	15
	2.4 Kiihdytinmassaspektrometri (AMS) .....	16
3	ANALYSOINTIMENETELMÄT .....	18
	3.1 Lineaarisuus.....	18
	3.2 Ilmaisu- ja määrittämissrajat .....	19
	3.2.1 Ilmaisu- ja määrittämissrajat nollanäytteen vaihtelun avulla .....	19
	3.2.2 Ilmaisu- ja määrittämissrajat regressiosuoran avulla.....	20
	3.2.3 Määrittämissraja pienten pitoisuuksien näytteiden perusteella..	21
	3.3 Mittaustarkkuus .....	22
	3.4 Laajennettu mittaustarkkuus .....	23
	3.4.1 Suoran jakaminen osiin .....	25
4	MITTAUSTEN SUORITUS .....	26
	4.1 Mittauslaitteisto .....	26
	4.2 Standardien valmistus.....	28
	4.3 Näytteen valmistus ja mittausten suoritus .....	29
	4.4 Referenssilaboratorioiden mittaukset .....	30
5	TULOSTEN ANALYSOINTI .....	31
	5.1 Lineaarisuus.....	31
	5.2 Ilmaisu- ja määrittämissrajat .....	34
	5.2.1 Ilmaisu- ja määrittämissrajat nollan vaihtelun avulla.....	34
	5.2.2 Ilmaisu- ja määrittämissraja regressiosuoran avulla.....	36
	5.2.3 Määrittämissraja pienten pitoisuuksien näytteillä .....	37
	5.2.4 Ilmaisu- ja määrittämissrajojen määrittämissrajien yhteenveto .....	41
	5.3 Lineaarisen rajan laajentaminen määrittämissrajalle .....	41
	5.4 Mittaustarkkuus .....	43
	5.5 Laajennettu mittaustarkkuus .....	45
	5.5.1 Suoran jakaminen osiin .....	45
	5.5.2 MUKIT-laskennan tulokset ja virherajat tuloksille .....	47
6	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	50

LÄHTEET .....	54
LIITTEET .....	57
Liite 1. Näytteiden valmistuksen punnitustulokset.....	57
Liite 2. Lineaarisuuden mittaustulokset .....	58
Liite 3. Pienten pitoisuuksien mittaustulokset.....	61
Liite 4. Yhteenvetotaulukot liitteiden 2 ja 3 mittaustuloksista .....	63
Liite 5. AMS-laboratorioiden tulokset .....	65
Liite 6. MUKit-raportti 2-26,8 wt-% tuloksille .....	66
Liite 7. MUKit-raportti 26,8-100 wt-% tuloksille .....	68

**LYHENTEET JA TERMIT**

AMS	"Acceleration Mass Spectrometer", kiihdytinmassaspektrometri.
cpm	"counts per minute", laskettujen tuikahdusten määrä minuutissa.
dpm	"disintegrations per minute", hajoamistapahtumien määrä minuttissa.
HEFA	"Hydroprocessed Esters and Fatty Acids", vetykäsitteltyt esterit ja rasvahapot. Uusiutuva lentopolttoainetyyppi.
LSC	"Liquid Scintillation Counter", nestetuikelaskuri.
pMC	"percent modern carbon", radiohiilen pitoisuus suhteessa 1950-luvun ilmakehän aktiivisuuden tasoon, prosentteina.
wt-%	Massaprosentti. Aineen massapitoisuus koko aineen massasta.

## 1 JOHDANTO

Fossiilisten öljyvarantojen hupeneminen sekä ilmastonmuutos ovat ohjanneet öljyteollisuutta etsimään uusiutuvia ja puhtaammin palavia ratkaisuja. Uusiutuvan polttoaineen etu fossiiliseen nähden on se, että se ei lisää hiilen määrää hiilen kiertokulussa. Kun fossiilista polttoainetta poltetaan, siitä syntyy hiilidioksidia ja hiilimonoksidia, joka raakaöljynä ollessaan ei ollut mukana hiilen kiertokulussa. Biomassasta tuotettua, uusiutuvaa polttoainetta polttaessa hiilen nettomäärä kiertokulussa taas ei muutu. (Aalto 2017, 2)

Markkinoilla on tällä hetkellä muutamilla eri tavoilla tuotettuja uusiutuvia lentopetroleja. Yksi maailman suurimmista uusiutuvan polttoaineen tuottajista, suomalainen Neste Oyj, on tuottanut uusiutuvaa lentopolttoainetta vuodesta 2011 lähtien. (Neste, n.d.a) Nesteen uusiutuva lentopolttoaine on valmistettu yleisimmällä (IRENA 2017, 5) menetelmällä, eli vetykäsittelmällä estereitä ja rasvahappoja. Tämä polttoainetyyppi tunnetaan myös nimellä HEFA, "Hydroprocessed Esters and Fatty Acids". Polttoaineen raaka-aineena käytetään jäterasvoja, tähteitä ja kasviöljyjä. Neste MY uusiutuva lentopolttoaine™ on ASTM D7566 mukainen synteettisistä hiilivedyistä tuotettu lentopolttoaine, joka enintään 50 % osuudessa sekoitettuna fossiiliseen lentopolttoaineeseen täyttää lentoturbiineihin tarkoitettavan polttoaineen ASTM D1655 standardin. (Neste, n.d.b)

Tämän opinnäytetyön tavoite on tutkia standardissa DIN 51637:2015-04, "Liquid petroleum products — Determination of the bio-based hydrocarbon content in diesel fuels and middle distillates using liquid scintillation method", kuvatusuoran nestetuikelaskurimenetelmän sopivuutta lentopolttoaineseoksen uusiutuvan osuuden, eli bio-osuuden, mittaukseen. Opinnäytetyö on tehty Neste Oyj:n Porvoon laadunvalvontalaboratoriossa heidän tarpeeseensa perustuen. Mittauksiin käytettävä nestetuikelaskuri on jo käytössä kahden muun matriisin mittaukseen, mutta matriisien eroavaisuuksien takia lentopetrolimatriisille validoidaan bio-osuuden mittaukseen oma menetelmä.

Työn tarkoituksina ovat tarkentaa standardiin DIN 51637:2015-04 perustuvaa menetelmää uusiutuvan lentopolttoaineen mittausta varten määrittämällä mittauksille optimaalinen energiaikkuna, ja validoida tämä menetelmä. Menetelmän validointi on tarpeellista, koska menetelmä on kehitetty alun perin dieselöljylle, ja on herkkä matriisin aiheuttamalle häiriölle, koska menetelmässä ei ole juuri mitään näytteen käsittelyä (Krištof & Logar 2017, 62). Menetelmän soveltuvuutta ja tarkkuutta lentopolttoainematriisille mitataan validointiparametrien eli lineaarisuuden, mittaustarkkuuden (oikeellisuuden ja toistettavuuden), ilmaisu- ja määrittämissuorituksen määrittämisen ja SYKE:n MUKit-ohjelman avulla tehtävän laajennetun epävarmuuden avulla.



## 2 TEORIA

### 2.1 Bio-osuuden mittaus ja DIN 51637:2015-04 -standardi

Bio-osuuden mittaamisella tarkoitetaan polttoaineen uusiutuvan osuuden mittaamista. Uusiutuvalla polttoaineella tarkoitetaan Tilastokeskuksen (n.d.) määritelmän mukaan esimerkiksi kasvi- ja eläinperäisiä polttoaineita, joiden kestäväällä tavalla hyödyntäminen ei vähennä niiden varantoa pitkällä aikavälillä, vastakohtana fossiiliselle polttoaineelle. Bio-osuutta mitataan uusiutuvan polttoaineen sisältämän radioaktiivisen hiilen isotoopin, radiohiilen, mittauksella, ja tähän mittaukseen on olemassa erilaisia menetelmiä. Bio-osuuden määrittäminen on ainoa keino todistaa jo sekoitetun polttoainenyhteyksen sisältämän uusiutuvan polttoaineen pitoisuus. Koska erilaiset mittausmenetelmät perustuvat kaikki radiohiilen mittaukseen, niiden tuottamien tulosten pitäisi olla vertailukelpoisia keskenään, mittauksen tarkkuuden eroavaisuuksista huolimatta. Tuotteen bio-osuuden varmistaminen on hyödyllinen osa tuotteen laadun varmistamista ennen asiakkaalle jake-  
lua, sillä uusiutuvaus ja päästöjen vähentäminen ovat tärkeitä ominaisuuksia nykypäivän polttoainemarkkinoilla.

Tässä työssä kehitetty bio-osuuden määrittäminen menetelmä perustuu saksalaiseen standardiin DIN 51637:2015-04, "Liquid petroleum products — Determination of the bio-based hydrocarbon content in diesel fuels and middle distillates using liquid scintillation method". Standardissa kuvatussa mittausmenetelmässä radiohiiltä mitataan nestetuikelaskurin avulla suoraan nestetuikekoktaaliin sekoittamisen jälkeen. Standardin menetelmä on tarkoitettu alun perin uusiutuvan dieselin mittaukseen, mutta mittausperiaatteiden ollessa samoja myös muunlaisille uusiutuville polttoaineille, sen pitäisi soveltua myös muiden neste-  
mäisten polttoainetyyppien mittaukseen. Standardi sisältää mittausvälineiden ja -menetelmän kuvauksen, tulosten laskentakaavan, laitteen kalibrointiohjeet ja lyhyen teorian nestetuikelaskurin toiminnasta.

## 2.2 Radiohiili

Bio-osuutta voidaan mitata hiilen radioaktiivisen isotoopin,  $^{14}\text{C}$ :n eli niin kutsutun radiohiilen määrän mittaamisen avulla. Kosminen säteily, joka koostuu suurimaksi osaksi korkeaenergisistä atomiytimistä, kuten protoneista (89%) ja alfahiukkaista (10%) (Mewald n.d.), osuu atomin ytimeen, josta se irrottaa toisen alkeishiukkasen. Jos tämä irronnut alkeishiukkanen on neutroni, joka osuu typpiin, ja irrottaa siitä protonin, syntyy 14-massalukuinen hiiliatomi, kaavan 1 mukaan. (Aalto 2017, 2)



$^{14}\text{C}$  hapettuu hiilidioksidiksi  $^{14}\text{CO}$ , joka siirtyy kasveihin fotosynteesin kautta. Kasveista radioaktiivinen hiilidioksidi leviää ravintoketjujen kautta myös kaikkeen muuhun elolliseen. (Libby 1972, 1)  $^{14}\text{C}$ :n puoliintumisaika on noin 5730 vuotta, ja se hajoaa  $\beta^-$ -säteilyllä. (Pierson, Tonshoff & Inasaki. 1994, 19) Hajotessaan radiohiilen yksi protoni muuttuu neutroniksi, ja samalla vapautuu elektroni ja anti-neutriino, kaavan 2 mukaisesti. (Inkinen, Manninen & Tuohi 2002, 515)



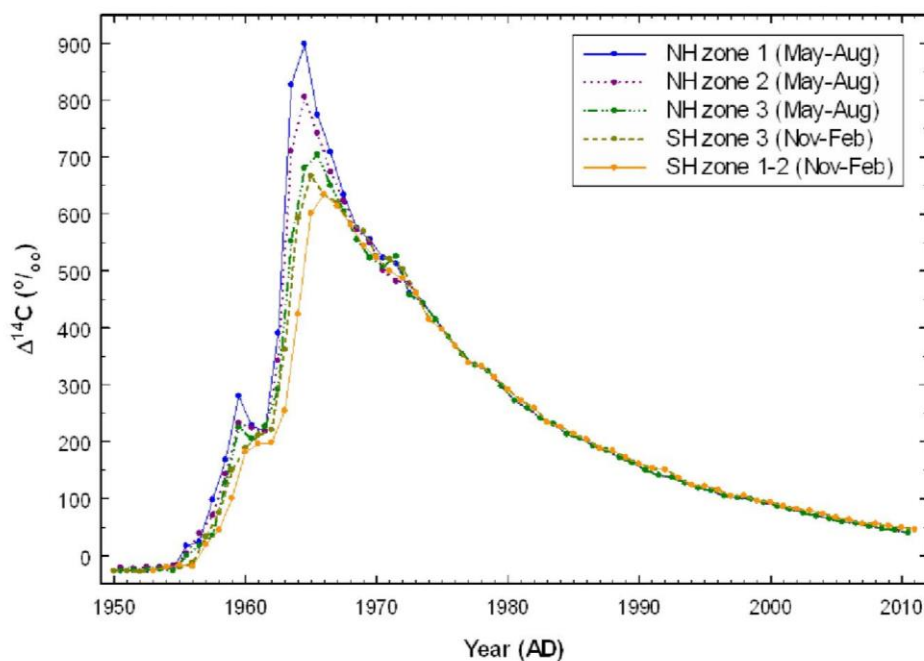
Radiohiilen määrä pysyy elollisissa asioissa suurin piirtein vakiona, koska kosmisen säteilyn määrä ja näin ollen jatkoreaktiot ovat suurin piirtein vakiot. Elolliset asiat kuluttavat joko hiilidioksidia tai muuta elollista materiaa siten, että radiohiiltä päätyy organismiin koko ajan, ja näin ollen radiohiilen hajoaminen ei vaikuta sen määrään. (Taylor, Bar-Yosef & Renfrew 2014, 22) Radiohiili on kuitenkin muihin hiilen isotooppeihin nähden hyvin harvinainen. Yleisintä isotooppia  $^{12}\text{C}$ :tä on 98,89% kaikesta hiilestä, seuraavaksi yleisintä isotooppia  $^{13}\text{C}$ :tä 1,108 % (Pierson, Tonshoff & Inasaki. 1994, 19), mutta  $^{14}\text{C}$ :ta on vain yksi biljoonasosaa ( $10^{-12}$ ) verrattuna  $^{12}\text{C}$ :een (Genoud n.d.). Tämä tarkoittaa, että radiohiilen määrittäminen tarvitsee hyvin tarkan laitteiston.

Radiohiilimääritys sopii bio-osuuden mittaamiseen, koska sen vaihtuvuus on suurin piirtein vakio elolliselle materiaalille, mutta elollisen aineen kuollessa radiohiiltä ei enää vaihdu fotosynteesin tai ravinnon kautta, jolloin radiohiilen

määrä alkaa hiljalleen hajoamista tapahtumien saatossa vähenemään aineessa. Polttoaineen fossiilinen osuus on miljoonia vuosia maan sisällä ollutta materiaalia, joka ei ole ollut kosketuksissa ilmakehän kanssa, jolloin joskus eläneestä materiasta on 5730 vuoden puoliintumisajalla hajonnut jo kaikki havaittava radiohiili. Eläin- ja kasvirasvasta jalostetussa uusiutuvassa polttoaineessa kuitenkin on vielä radiohiiltä. Uusiutuvan polttoaineen osuus pystytään määrittämään vertaamalla radiohiilen aktiivisuutta hiilen kokonaismäärään.

### 2.2.1 Ilmakehän radiohiilen aktiivisuuden muutos

Radiohiilen aktiivisuus, vaikka teoriassa onkin taustamekanisminsa takia vakio, on muuttunut viimeisen 80 vuoden aikana ilmakehässämme. Tämä johtuu vuosina 1952-1963 tehdyistä ydinkokeista, jolloin  $^{14}\text{CO}_2$ :n määrä ilmassa nousi 90%. (ASTM D6866:2015, 12) Tätä mallintava kuva 1 on Huan, Barbettin ja Rakowskin (2013) julkaisemasta artikkelista, jossa on mallinnettu radiohiilen määrän muutosta 1950-luvulta 2010-luvulle.



KUVA 1. Pohjoisen pallonpuoliskon (NH) ja eteläisen pallonpuoliskon (SH) radiohiilen mittausdataa (Hua, Barbetti & Rakowski 2013, 8)

ASTM D6866:n mukaan on määritetty, että ennen 1950-lukua yksi gramma ekosysteemissä olevaa hiiltä olisi pitänyt antaa mittaustulokseksi 13,56 dpm (dpm = "disintegrations per minute", laskettuja radioaktiivisia hajoamisia minuutissa). Ydinkokeiden jälkeen aiheutuneen taustasäteilyn takia gramma hiiltä antaisi kuitenkin korkeammat määrät tuikahduksia, joten kehitettiin vuosittainen kerroin. Kerroin, eli pMC-referenssiarvo (pMC = "percent modern carbon"), määritetään siten, että 100 pMC tarkoittaa, että gramman hiiltä pitäisi antaa 13,56 dpm tulos. Kertoimen vaikutus hiilen aktiivisuuteen lasketaan jakamalla 13,56 dpm-arvo sadalla ja kertomalla se vuotuisella pMC-referenssiarvolla. Taulukossa 1 on viimeisen viiden vuoden pMC-referenssiarvoilla laskettuja radiohiilen aktiivisuuksia ilmakehässä  $a_{hiili}$  standardin ASTM D6866-16 mukaan.

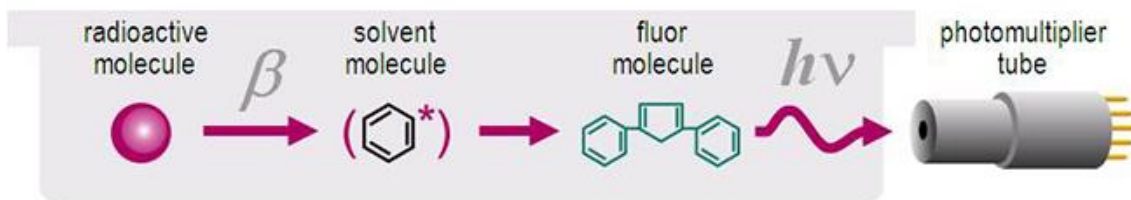
TAULUKKO 1. Hiilen aktiivisuus ilmakehässä  $a_{hiili}$ , standardia ASTM D6866-16 mukaillen

Vuosi	Referenssiarvo	$a_{hiili}$
	pMC	dpm/g
2015	102,0	13,83
2016	101,5	13,76
2017	101,0	13,70
2018	100,5	13,63
2019	100,0	13,56

### 2.3 Nestetuikelaskuri

Nestetuikelaskuria käytetään matalaenergisten radioisotooppien, yleensä beeta- tai alfasäteilyllä hajoavien isotooppien, analysointiin. Nestetuikelaskurin eli LSC:n ("Liquid Scintillation Counter") toiminta perustuu näytteeseen sekoitettavaan niin kutsuttuun nestetuikekoktailiin, joka sisältää orgaanista liuotinta ja fluoresoivia molekyylejä. Kun radiohiili hajoaa typeksi, beetasäteily (elektroni) osuu liuotinmolekyylisiin. Liuotinmolekyyli virittyy korkeammalle energiatasolle, ja osuessaan fluoresoivaan molekyyliin, liuotinmolekyyli siirtää energiansa sille. Fluoresoiva molekyyli virittyy ja purkaa viritystilansa valona eli fotonina. Fotonit mitataan valomnistinputken avulla, jossa fotonit irrottaa törmätessään putken katodiin elektronin,

joka kiihdytyksen jälkeen törmätessään dynodiin irrottaa lisää elektroneja. Törmäyksiä toistettaessa akkumuloituu mitattava sähköimpulssi. (Klemola 2002, 125) Mitattavan tuikahduksen syntymisen prosessi on havainnollistettu kuvassa 2 (PerkinElmer n.d.a).



KUVA 2. Nestetuikelaskurin analyysin toimintaperiaate (PerkinElmer, n.d.a)

Nestetuikelaskuri sopii monenlaisille nestemäisille matriiseille, kuten vedelle, kudoshomogenaatille tai erilaisille polttoaineille (PerkinElmer, n.d.b). Biogeenisen hiilen määrittämisellekin on useampi määrittämenetelmä, kuten näytteen poltto hiilidioksidiksi ja syntetisointi bentseeniksi (ASTM D6866-16, 6-8), tai hiilidioksidin imeyttäminen karbamaattiliuokseen (SFS-EN 16640:2017, 20), joista biogeeninen hiili mitataan nestetuikekoktailiin sekoittamalla ja nestetuikelaskurilla mittaamalla. Bentseenin syntetisointi on tiedettävästi tarkin menetelmä nestetuikelaskurille, mutta sen näytteenkäsittely vie huomattavasti aikaa. Siksi tässä työssä käytetäänkin niin kutsuttua suoraa LSC-menetelmää (DIN 51637:2015-04). Suorassa LSC-menetelmässä nestemäinen näyte sekoitetaan sellaisenaan nestetuikekoktailiin kanssa homogeeniseksi seokseksi. Koska suorassa LSC-menetelmässä ei ole melkein ollenkaan näytteenkäsittelyä, tarvitsee jokainen eri matriisi oman validointinsa (Krištof & Logar 2017, 62), ja yhteys hiilen CO<sub>2</sub>:ksi muuntavaan menetelmään täytyy osoittaa (SFS-EN 16640:2017, 16). Tässä työssä vertailumenetelmänä käytetään LSC:tä huomattavasti tarkempaa AMS-mittausta.

### 2.3.1 Nestetuikelaskurin tarkkuuden parantaminen

Tähän työhön käytetyllä PerkinElmerin TriCarb 3180TR/SL-nestetuikelaskurilla on kolme oleellista fyysistä ominaisuutta, joilla se pyrkii varmistamaan detektoinnin laadukkuuden ja taustasäteilyn tehokkaan vaimennuksen. Ensinnäkin, laitteessa on lyijysuojus, jolla estetään taustasäteilyn pääsemistä laitteeseen. Toiseksi, laitteessa on kaksi valomonistinputkea, ja laite laskee vain kaksi yhtä

aikaa detektorille tullutta tuikahdusta signaaliksi. Tämän toiminta perustuu siihen, että  $\beta$ -partikkeli virittää usein useamman fluoresoivan molekyylin, jonka takia hajoamistapahtuman yhteydessä syntyy monia fotoneita lyhyen aikaikkunan sisällä. Näin ollen vain toiseen valomonistinputkeen tullut signaali on todennäköisesti taustasäteilyn aiheuttamaa. (DIN 51637:2015-04, 16) Kolmanneksi, laitteessa on vismutti-germaniumoksidivaippa (BGO) detektorin ympärillä, jolla on nestetuikekoktailissa olevia fluoresoivia molekyyliä pidempi fluoresenssin elinikä. BGO:n virittymisen avulla laite pystyy tunnistamaan ulkoisen säteilyn ja näytteen aiheuttaman säteilyn eron detektoinnissa. (Aalto 2017, 6)

Koska nestetuikeanalysointilaitteisto ei ole itsessään spesifinen tai selektiivinen määrittäminen menetelmä, bio-osuuden määrittämisessä pitää ottaa huomioon muutama asia, jotta sen mittaustarkkuutta voidaan parantaa. Ensinnäkin, energian siirtyminen säteilijäatomiin detektorille ei aina mene kuvan 1 mukaisesti, vaan energian siirtyminen voi estyä tai muuttua ennen fotoniksi muuttumista. Tätä kutsutaan vaimennukseksi. On olemassa kolmea eri vaimennustyyppiä: väri-vaimennus, jossa näytteen ja fluoresoivan aineen seoksen optiset ominaisuudet ovat erilaiset kuin pelkän fluoresoivan aineen, jolloin fotonit voivat imeytyä näytteen pigmenttiin. Fyysisessä vaimennuksessa beetasäteily poistuu koskaan osumatta liuottimeen ja/tai fluoresoivaan molekyyliin. Kemiallisessa vaimennuksessa liuotinmolekyylit tai fluoresoivat molekyylit välittävät energiansa muulla muodolla, kuin fotoniksi päätyessä. Vaimennus vaikuttaa näyttemäärän valintaan, sillä näytteen määrä on verrannollinen vaimennuksen määrään. (Pesonen 2012, 34) Vaimennuksen minimoimiseksi tuikekoktailin tyyppi ja näyttemäärä ovat valittu laitevalmistajan ja standardin DIN 51637:2015-04 suositusten mukaisesti.

Vaimennuksen vaikutuksen huomioonottamiseksi täytyy tehdä vaimennussarja, jossa tunnettuun määrään näytenuklidia,  $^{14}\text{C}$ :tä, lisätään vaihtelevat määrät vaimennustekijää, jonka jälkeen näytteet mitataan. Tuloksista voidaan laskea mittauksen tehokkuus jakamalla laskettujen tuikahdusten määrä hajoamistapahtumien määrällä (joka on siis tunnetulle näytteelle tiedossa). Laite voi ilmoittaa tulokset kahdessa muodossa: cpm eli "counts per minute", laskentoja minuutissa, tai dpm eli "disintegrations per minute", hajoamistapahtumia minuutissa. Voi-

dakseen ottaa huomioon, että tuikahduslaskentojen määrä ei ole sama kuin hajoamistapahtumien, lasketaan dpm-tulos tehokkuutta  $E$  hyödyntäen kaavalla (Thomson 2014, 2)

$$\text{dpm} = \frac{\text{cpm}}{E}. \quad (3)$$

Tehokkuutta voidaan hyödyntää myös laitteen herkkyyden arvioinnissa. Laitte laskee mittaukselle myös  $FOM$ :in eli "Figure of Merit":in, hyvyystekijän, kaavalla

$$FOM = \frac{E^2}{B}, \quad (4)$$

jossa  $B$  on taustan määrä. Hyvyystekijä ilmaisee laitteen herkkyyttä numeerisella arvolla.

Vaimennuksen lisäksi toinen huomioon otettava seikka on, että detektori ottaa vastaan kaikenlaisten energioiden tuikahduksia, jotka eivät ole välttämättä radiohiiliatomista peräisin. Laitteelle ilmoitetaan energiaikkuna, jonka sisällä tutkitavan nuklidin säteilyn välittämän energian pitäisi olla (beetasäteilylle 0 – 156 keV), mutta sen lisäksi voidaan tehdä myös energia-alueen optimointi. Energia-alueen optimoinnissa vain korkeimman hyvyystekijän antavan energia-alueen tuikahdukset lasketaan, joka vähentää taustasäteilyn vaikutusta tuloksiin.

### 2.3.2 Bio-osuuden määrittäminen nestetuikeanalysointilla

Kun vaimennussarja ja energiaikkuna määritetty, voidaan näyte mitata. Näytteessä olevien tuikahdusten määrää täytyy tietenkin verrata myös niin sanottuun nollanäytteeseen, eli näytteeseen, joka on täysin fossiilinen, jotta sen bio-osuutta voitaisiin arvioida. Hajoamistapahtumien määrä täytyy suhteuttaa näytteen painoon, eli tässä tapauksessa montako hajoamistapausta (tuikahdusten määrän ja tehokkuuden avulla arvioituna, kaavasta 3) minuutissa saadaan grammasta näy-

tettä. Tämän lisäksi näyte ei ole kokonaan hiiltä, joten pitää ottaa huomioon näytteen hiilipitoisuus. Näytteen lisäksi tulokseen vaikuttaa kappaleessa 2.1 mainittu ydinkokeista johtuva taustan säteilyn kasvu. Tulokset lasketaan kaavasta

$$m - \%_{bio} = \frac{\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}} - \frac{dpm_{nolla}}{m_{nolla}}}{x_{hiili} \cdot a_{hiili}} \cdot 100\% \quad (5)$$

jossa  $dpm_{näyte/nolla}$  on näytteen/nollanäytteen dpm-tulos,  $m_{näyte/nolla}$  näytteen/nollanäytteen massa,  $x_{hiili}$  on näytteen sisältämä hiilipitoisuus prosentteina jaettuna sadalla (oletetaan, että polttoainetyypille vakio) ja  $a_{hiili}$  on vuosittainen ilmakehän aktiivisuusarvo taulukosta 1. Lentopolttoaineen sisältämä hiilipitoisuus on 84,58 % (määritetty menetelmällä ASTM D5291). Tulokset ilmoitetaan tämän kaavan avulla massaprosentteina (wt – %) biogeenistä eli uusiutuvaa polttoainetta. Tilavuusprosentteiksi konvertoituna tulos pitäisi jakaa näytteen tiheydellä (yksikössä  $\frac{g}{cm^3}$ ). Tilavuusprosentteiksi muutettuna kaava vastaa DIN 51637:2015-04 laskutapaa.

## 2.4 Kiihdytinmassaspektrometri (AMS)

Mittaustulosten tarkkuutta verrattiin kahden ulkoisen laboratorion kiihdytinmassaspektrometri- eli AMS-laitteiden tuloksiin. Ulkoiset laboratoriot olivat Helsingin yliopisto ja Beta Analytic, Florida, Yhdysvallat.

Standardin ASTM D6866-16 mukaan bio-osuuden määrittämiseksi näyte poltetaan ensin CO<sub>2</sub>:ksi, jonka jälkeen se pelkistetään grafiitiksi, joka analysoidaan AMS-laitteistolla. AMS on kuin perinteinen massaspektrometri eli MS, mutta monimutkaisempi ja tarkempi. Se pystyy erottamaan yhden isotoopin muista atomeista ja molekyyleistä. (Palonen 2008, 9) Näytteen atomit ionisoidaan ionilähteellä, kiihdytetään miljoonien elektronivolttien energiaan sähkökentän avulla, suodatetaan niiden energioiden ja varauksien mukaan magneetti- ja sähkökenttien avulla, jonka jälkeen ne analysoidaan. AMS on äärimmäisen herkkä mittaustilaite, sillä se pystyy erottamaan jopa yhden atomin 10<sup>15</sup>:sta, yhden prosentin tarkkuudella, milligrammojen kokoisesta näytteestä tunnissa. (Palonen 2008, 6)



AMS:n tulokset ilmoitetaan muodossa pMC eli "percent modern carbon", joka täytyy muuttaa painoprosenteiksi ottamalla huomioon hiilen aktiivisuus ilmakehässä ( $a_{hiili}$ ). Tämä tehdään kaavalla

$$wt - \% = \frac{pMC}{a_{hiili}} \cdot 100\% , \quad (6)$$

mutta koska vuoden 2019  $a_{hiili} = 100$ , tänä vuonna  $pMC = wt - \%$ .

Vaikka AMS on huomattavasti tarkempi, kuin mikään muu bio-osuuden määrittämisen menetelmä, on siinäkin ongelmansa teollisuuden laboratorioita ajatellen. Sen laitekustannukset ovat korkeat, näytteenkäsittely vaikeaa ja laite tarvitsee kokonsa ja herkkyytensä takia paljon erillistä tilaa. AMS-mittauksiin on omia, erikoistuneita laboratorioita, joita voidaan käyttää biogeenisen hiilen määrittämisen vertailulaboratorioina.

### 3 ANALYSOINTIMENETELMÄT

#### 3.1 Lineaarisuus

Lineaarisuus tarkoittaa, että näytteen pitoisuudella ja mittauksen antamalla vasteella on lineaarinen korrelaatio, jota voidaan mallintaa suoran muodossa. Mallinnettu suora, jota kutsutaan myös regressiosuoraksi, määritetään mittauspisteiden avulla pienimmän neliön menetelmällä. Yleensä regressiosuora muodostetaan jollakin analyysityökalulla, kuten Excel, joka ilmoittaa myös mallin sopivuuden mittauspisteisiin kuvaavan selitysasteen  $R^2$  avulla.

Lineaarisuutta on hyvä tarkastella myös residuaalikaavion avulla. Graafisesti residuaali tarkoittaa tietyllä pitoisuudella mitatun vasteen  $y_i$  vertikaalista erotusta regressiosuorasta  $\hat{y}_i = ax + b$ . Residuaalikaavio voidaan määrittää piirtämällä residuaaleista kuvaaja pitoisuuden  $x_i$  funktiona. Koska mittaustulosten kuuluisi olla normaalijakautuneita regressiosuoran suhteen, täytyy residuaalienkin olla normaalijakautuneita, jotta malli on luotettava. Jos residuaalit ovat esimerkiksi huomattavasti positiivisempia tai negatiivisempia pitoisuusalueen alku- tai loppupäässä, se voi tarkoittaa, että suoran korkeasta selitysasteesta huolimatta pitoisuusalueen ja vasteen yhteys ei ole lineaarinen koko mittausalueella.

Lineaarisuus määritetään valmistamalla tunnetun määrän analyyttiä sisältäviä näytteitä eli standardeja. Standardien pitoisuudet olisi hyvä valita niin, että ne kattavat koko määritettävän pitoisuusalueen tasaisesti ja että niitä on tarpeeksi, suositellusti ainakin viisi. Kutakin standardia olisi hyvä mitata useamman kerran tulosten varmistamiseksi. (Kemian metrologian opas, 28) Lineaarisuus on ehkä laboratoriomittausten analysointiparametreistä yleisin ja näkyvin, sillä se kertoo, voidaanko standardisuoraa käyttää tuntemattoman näytteen pitoisuuden määrittämiseen halutulla pitoisuusalueella.

## 3.2 Ilmaisu- ja määrittämissrajat

Ilmaisu- ja määrittämissraja tarkoittaa pitoisuutta, jossa nollanäyte ja analyysiä sisältävä näyte pystytään tietyllä luottamusasteella erottamaan toisistaan. (SFS-opas 99 2010, 49) Tämä tarkoittaa, että ilmaisu- ja määrittämissrajoilla näytteen vaste eroaa nollanäytteen vasteesta siten, että analyysiä sisältävää näytettä ei voida kutsua nollanäytteeksi, ja nollanäytettä ei sekoiteta analyysiä sisältävään näytteeseen. Määrittämissraja tarkoittaa alinta pitoisuutta, jossa analyysi pystytään kvantitoimaan (Kemian metrologian opas 2005, 30), esimerkiksi regressiosuoran avulla laskemalla.

Ilmaisu- ja määrittämissrajojen arviointiin on monenlaisia tapoja. Tässä työssä käytetään vertailuun kahta eri ilmaisu- ja määrittämissrajan laskutapaa. Ensimmäinen ja yleisempi keino on määrittämissrajojen ilmaisu- ja määrittämissrajat taustan eli nollanäytteen vaihtelun avulla. Toinen keino ilmaisu- ja määrittämissrajojen laskemiseen on regressiosuoran avulla laskeminen. Määrittämissrajoja arvioidaan myös kolmannen keinon avulla, eli pienten pitoisuuksien mittaustarkkuutta tarkastelemalla.

### 3.2.1 Ilmaisu- ja määrittämissrajat nollanäytteen vaihtelun avulla

Nollanäytteen avulla arvioitavat ilmaisu- ja määrittämissrajat ovat yleiset, myös Kemian metrologian oppaan mukaiset määrittämissrajat. Nollanäytettä mitataan useita kertoja, ja vasteille lasketaan keskiarvo ja keskihajonta. Ilmaisu- ja määrittämissrajoja määrittäessä halutaan välttää kahdenlaisen virheen: se, että todellisuudessa nollanäyte ilmoitetaan analyysiä sisältävänä, ja se, että todellisuudessa analyysiä sisältävä näyte ilmoitetaan nollanäytteenä. Yleensä molempien näiden virheiden epävarmuuden annetaan olla 5%, jolloin laskentakaava normaalijakautuneesti käyttäytyvä nollanäytteen mittausdatalle on

$$\begin{aligned}
 y_{LOD} &= \bar{x} + (1,65 + 1,65)s & (7) \\
 &= \bar{x} + 3,3s \\
 &\approx \bar{x} + 3s
 \end{aligned}$$

jossa  $y_{LOD}$  on ilmaisurajaa vastaava vasteen määrä,  $\bar{x}$  nollanäytteiden tulosten (vasteiden) keskiarvo ja  $s$  tulosten keskihajonta. Tästä voidaan regressiosuoran avulla laskea ilmaisurajaa vastaava pitoisuus  $LOD$ . Yleensä laskusäännön helpottamiseksi tulos pyöristetään muotoon ”kolmen keskihajonnan päästä nollan keskiarvosta”. (Vaarma 2019, 15-20)

Nollan mittaustuloksilla voidaan arvioida myös määritysraja. Koska määritysrajaa käytetään kvantitoimiseen, tarvitsee määrittää raja, jolloin analyyyttiä voidaan pitää luotettavasti mitattuna. Yleisesti tällaisena pidetään 10% suhteellisen keskihajonnan vaihtelua. Tämä voidaan laskea myös nollanäytteen vasteen keskiarvon ja -hajonnan avulla kaavalla

$$y_{LOQ} = \bar{x} + 10s \quad (8)$$

jossa  $y_{LOQ}$  on määritysrajaa vastaava vasteen määrä,  $\bar{x}$  nollanäytteiden tulosten (vasteiden) keskiarvo ja  $s$  tulosten keskihajonta. (Magnusson & Örnemark, 24) Kuten ilmaisurajalle, määritysrajan pitoisuus  $LOQ$  voidaan laskea  $y_{LOQ}$  tuloksesta standardeista tehdyn regressiosuoran avulla.

Nollanäytteiden avulla määrittämisessä on ongelmallista se, että menetelmä olettaa, että pitoisuuden kasvaessa (nollanäytteeseen verrattuna) keskihajonta pysyy samana, vaikka se ei todellisuudessa pysy. Toinen ongelma on se, että malli olettaa keskiarvon ja keskihajonnan olevan loputtoman monen määrittämisessä perusteella lasketut niin sanotusti todelliset mittaustulokset. (Vaarma 2019, 20) Todellisuudessa otoskoko ei käytännössä koskaan vastaa ääretöntä.

### 3.2.2 Ilmaisurajat ja määritysrajat regressiosuoran avulla

Ilmaisurajat ja määritysrajat voidaan myös laskea standardeista muodostetun regressiosuoran avulla. Menetelmä perustuu samoihin laskennallisiin perusteisiin, kuin nollan avulla määrittämisessä rajoissakin, mutta nollanäytteiden keskiarvon  $\bar{x}$  sijaan käytetään standardeista lasketun regressiosuoran y-akselin leikkauspistettä  $b$ , ja nollanäytteiden keskihajonnan sijasta käytetään y-akselin leikkauspisteen hajontaa  $s_0$ .

Ilmaisu- ja määrittäysrajat voidaan ratkaista suoraan regressiosuorasta, joka on tehty vasteesta ( $y$ ) pitoisuuden ( $x$ ) muuttujana. Jos  $y_{LOD}$  on ilmaisu rajaa vastaava vaste, ja  $LOD$  on sen konsentraatio, saadaan suoran yhtälöstä

$$y_{LOD} = a \cdot LOD + b. \quad (9)$$

Kaavan 7 oikeanpuolinen osa sijoitetaan  $y_{LOD}$  paikalle, mutta siihen vaihdetaan nollan keskiarvon  $\bar{x}$  ja hajonnan  $s$  tilalle  $b$  ja  $s_0$ , jolloin suoran yhtälö saadaan muotoon

$$3 \cdot s_0 + b = a \cdot LOD + b, \quad (10)$$

josta saadaan ratkaistua

$$LOD = \frac{3 \cdot s_0}{a} \quad (11)$$

jossa  $LOD$  on ilmaisu rajan pitoisuus,  $s_0$  y-akselin keskihajonta ja  $a$  suoran kulma-kerroin. Vastaavasti myös määrittäysraja  $LOQ$ :ille saadaan

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_0}{a}. \quad (12)$$

### 3.2.3 Määrittäysraja pienten pitoisuuksien näytteiden perusteella

Kolmas tapa arvioida määrittäysrajaa on mitata pienten pitoisuuksien näytteitä ja verrata, missä pitoisuudessa tulosten tarkkuus (oikeellisuus ja toistettavuus) on hyväksyttävä. Mittaustarkkuuden parametrit käsitellään tarkemmin kappaleessa 3.3. Tätä mittausta varten mitataan 0,25, 0,5, 1, 2 ja 3 wt – % uusiutuvaa polttoainetta sisältäviä näytteitä. Todellisena arvona poikkeamalle (todellisen arvon ja mitatun arvon erotukselle) käytetään referenssituloksista tehdystä regressiosuorasta kyseiselle punnitulle pitoisuudelle laskettua arvoa. Tämä menetelmä toimii

vain määrittäjärajalle ja poikkeaman ja keskihajonnan hyväksyttävyydet ovat mielivaltaiset, mutta sen tarkoitus on tukea ja todistaa kahden muun laskennallisen määrittäjästävän pätevyys oikeilla mitatuilla tuloksilla.

### 3.3 Mittaustarkkuus

Mittaustarkkuutta arvioidaan kahden osan avulla: oikeellisuuden ja toistotarkkuuden, eli tuttavallisemmin toistettavuuden, avulla. Oikeellisuus tarkoittaa, kuinka lähellä mittausten tulokset ovat suureen todellista arvoa. Oikeellisuus määritetään yleensä poikkeamana (englanninkielinen termi *bias*), joka määritetään useiden, teoriassa äärettömän monen mittauksen keskiarvon erotuksena suureen todellisesta arvosta. Todellinen arvo perustuu vertailumateriaaliin, jonka pitoisuus on joko tunnettu (esimerkiksi valmistajan kautta) tai se on mitattu tunnetun menetelmän avulla. (Kemian metrologian opas, 35) Tässä työssä vertailumateriaalina käytettiin samoja, itse valmistettuja näytteitä kuin lineaarisuuden mittauksissa, mutta ne lähetettiin kahteen AMS-laboratorioon mitattavaksi. Näiden AMS-tulosten keskiarvoa pidetään suureen todellisena arvona, ja sille on ilmoitettu laboratorioden puolesta myös epävarmuudet. Oikeellisuutta kuvaava poikkeama saadaankin kaavasta

$$bias = \bar{x} - \mu, \quad (13)$$

jossa *bias* on poikkeama,  $\bar{x}$  on otoksen keskiarvo ja  $\mu$  todellinen arvo (AMS-tulosten keskiarvo). Poikkeamasta voidaan laskea myös prosentuaalinen suhteellisuus oikeaan arvoon, eli prosentuaalinen poikkeama *P*, kaavalla (Vaarma 2019, 11)

$$P = \frac{|bias|}{\mu} \cdot 100\%. \quad (14)$$

Toistotarkkuus eli toistettavuus tarkoittaa, miten hyvin tulokset ovat toistettavissa samoissa olosuhteissa, eli saman mittaajan toimesta samalla laitteella samassa tilassa. (Kemian metrologian opas, 37) Toistotarkkuuden arviointiin tarvitaan tulosten keskihajonta *s*, joka ilmaisee, kuinka kaukana tulokset ovat keskiarvosta.

Toistotarkkuutta kuvataan myös suhteellisella keskihajonnalla eli  $RSD$ :llä ("relative standard deviation"). Suhteellinen keskihajonta lasketaan kaavasta

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (15)$$

jossa  $s$  on otoksen keskihajonta ja  $\bar{x}$  on otoksen keskiarvo. (Vaarma 2019, 12) Poikkeamat ja keskihajonnat määritetään erikseen jokaisesta pitoisuudesta mitatulle otokselle.

### 3.4 Laajennettu mittausepävarmuus

Mittauksen epävarmuus lasketaan Suomen ympäristökeskuksen SYKE:n MUKIT-ohjelmalla ("Measurement Uncertainty kit"). Ohjelman laskemassa epävarmuusraportissa arvioidaan laboratorion sisäistä uusittavuutta, yhdistetään se laboratorion sisäiseen epävarmuuteen ja näiden kautta mittaukselle lasketaan laajennettu mittausepävarmuus. Laajennettu mittausepävarmuus lasketaan käyttämällä kontrollinäytteiden tuloksia sekä ulkoisten laboratorioden varmennettujen referenssimateriaalien tuloksia.

Ensimmäisenä tarvitaan laboratorion sisäinen toistettavuus  $u(R_w)$ . Tässä työssä, jos epävarmuus halutaan ilmaista suhteellisena, se on sama asia kuin kaavasta 15 laskettava  $RSD$ , jos taas absoluuttisena, on  $u(R_w)$  sama asia kuin näytteiden keskihajonta  $s$ . 0 – 100 wt – % uusiutuvan polttoaineen suora jaettiin kahteen osaan (perustelut kappaleessa 3.4.1), ja molemmille suoran osuuksille oli yksi kontrollinäyte, jota käytettiin sisäisen toistettavuuden laskemiseen, suoran alkupäässä absoluuttisena arvona ja loppupäässä suhteellisena arvona. Laboratorion sisäisen toistettavuuden arviointiin voidaan käyttää kontrollinäytteiden lisäksi myös toistettavia rutiininäytteitä, joille on tehty erilainen näytteenkäsittely, kuin kontrollinäytteille, jolloin laskentaan otetaan mukaan myös rutiininäytteet ja kaava muuttuu.

Laboratorion sisäinen epävarmuus lasketaan muutaman vaiheen kautta. Ohjelma kysyy mittausten tulokset yksitellen kirjattuina, josta se pystyy laskemaan

näytteiden keskiarvon ja -hajonnan, sekä varmennetun vertailulaboratorion tulokset samalle näytteelle ja niille ilmoitetut standardiepävarmuudet. Ensin lasketaan referenssiarvojen standardiepävarmuuksien keskiarvo  $u(c_{ref})$  koko mitausalueelle kaavalla

$$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref_i})}{N} \quad (16)$$

jossa  $u(c_{ref_i})$  on yksittäisen referenssimittauksen standardiepävarmuus (eli kahden laboratorion tulosten epävarmuuksien keskiarvo kyseiselle konsentraatiolle) ja  $N$  on suoralla olevien referenssimittauksien (eri konsentraatioiden) määrä. Lasketaan myös mitattujen tulosten keskiarvon suhteellinen poikkeama referenssiarvosta  $bias_i$  kaavalla

$$bias_i = \frac{c_i - c_{ref_i}}{c_{ref_i}} \cdot 100\% \quad (17)$$

jossa  $c_i$  on tämän konsentraation lasketun tuloksen keskiarvo ja  $c_{ref_i}$  referenssiarvo (eli kahden laboratorion tuloksen keskiarvo). Suhteellisen poikkeaman  $bias_i$  arvolla lasketaan keskiarvoinen poikkeama  $RMS_{bias}$  ("Root Mean Square") kaavalla

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} \quad (18)$$

Referenssiarvojen keskiarvoisen epävarmuuden  $u(c_{ref})$  ja keskiarvoisen poikkeaman  $RMS_{bias}$  arvoilla lasketaan laboratorion poikkeama  $u(bias)$  kaavalla

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} \quad (19)$$

Laboratorion uusittavuuden  $u(R_w)$  ja laboratorion poikkeaman  $u(bias)$  yhdistämällä lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus  $u_c$  kaavalla



$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}, \quad (20)$$

josta voidaan laskea laajennettu epävarmuus  $U$  kertomalla kattavuuskertoimella ( $k = 2$ ), jotta laajennetulla epävarmuudella on 95% varmuus. Kaava laajennetulle epävarmuudelle onkin

$$U = u_c \cdot 2. \quad (21)$$

### 3.4.1 Suoran jakaminen osiin

Yleensä mittausepävarmuudet, eli niin kutsutut mittaukseen sisältyvät virheet, halutaan ilmaista joko absoluuttisena epävarmuutena samassa yksikössä kuin tuloskin, tai suhteellisena arvona, eli kuinka monta prosenttia tulos voi vaihdella ilmoitettuun mittaustulokseen nähden. Yleensä, jos menetelmä on lineaarinen, mittausten suhteellinen epävarmuus on korkeampi suoran alkupäässä ja pienenee pitoisuuksien noustessa suoran loppupäässä. Koko suoran mittausepävarmuuden ilmoittaminen suhteellisena arvona antaisi ymmärtää, että mittaukset eivät ole luotettavia suoran alkupäässä, vaikka absoluuttinen epävarmuus olisi pieni, ja taas suuremmilla pitoisuuksilla absoluuttisena ilmoitettu mittausepävarmuus näyttäisi siltä, että absoluuttinen virhe on huomattavasti suurempi kuin suoran alkupäässä, vaikka korkeaan mitattavaan pitoisuuteen verrattuna suhteellinen epävarmuus olisi hyvin pieni.

Näin ollenkin voi tulosten ilmoituksen kannalta olla hyvä, että pienten ja suurten pitoisuuksien välille tehdään jako, jonka mukaan pienten pitoisuuksien tulosten epävarmuus voidaan ilmaista absoluuttisena arvona, ja suurempien pitoisuuksien epävarmuus suhteellisena arvona. Jako voidaan tehdä määrittämällä kaikille mittauspisteille suhteellinen keskihajonta  $RSD$  kaavasta 15, ja tekemällä kuvaaja suhteellisesta keskihajonnasta pitoisuuden funktiona. (Aalto 2017, 36) Siinä kohdassa, missä  $RSD$  tasaantuu merkittävästi, voidaan pitää pitoisuuksien jakopistettä, koska keskihajonnan ollessa pieni tuloksien suhteellinen virhe on pieni.

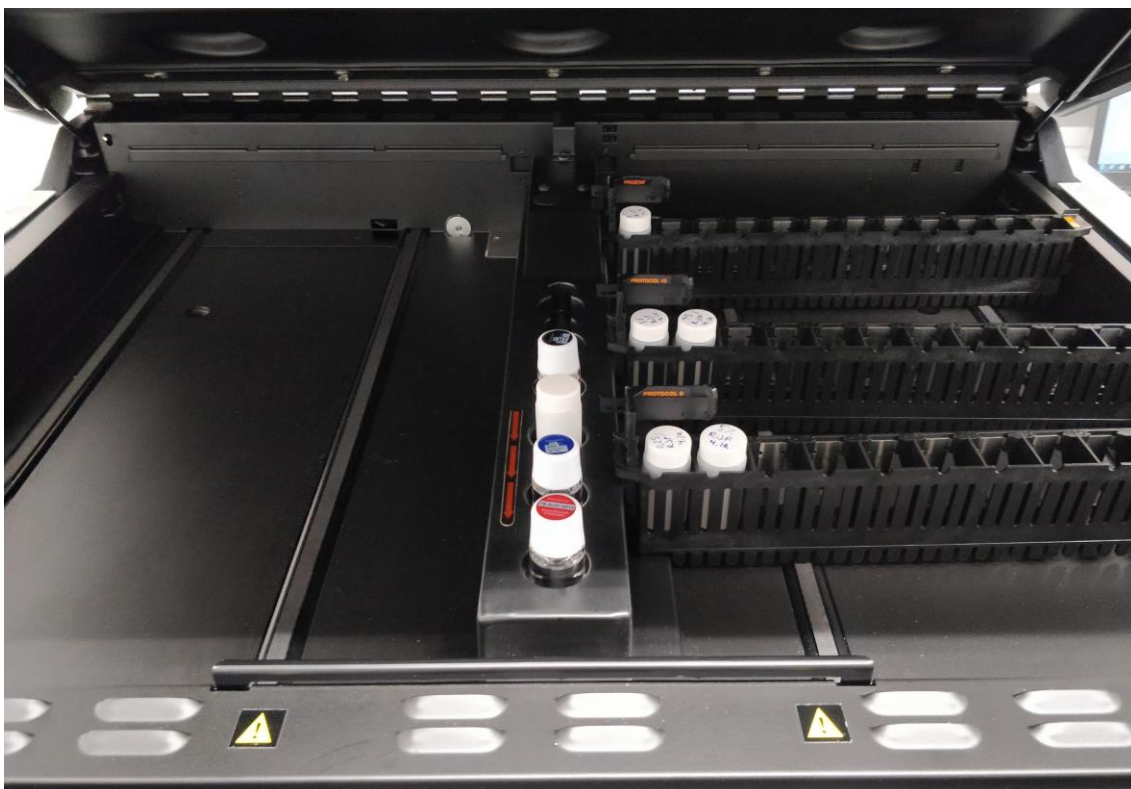
## 4 MITTAUSTEN SUORITUS

### 4.1 Mittauslaitteisto

Mittauslaitteena käytettiin Perkin Elmerin Tri-Carb 3180 TR/SL:iä. Mittauksessa käytettävät kelkat, eli näytteille tarkoitetut irralliset mittaustelineet, olivat myös Perkin Elmerin laitteelle tarkoitettuja kelkkoja. Laite oli jo ennestään käytössä laboratoriossa, joten sille tehtiin tasaisin väliajoin viritys- ja kalibrointimittauksia ennen mittauksia ja niiden aikana. Kuvassa 3 on demonstroitu laitteen ulkopuolta, ja kuvassa 4 on laitteen sisäpuoli. Kuvassa 4 laitteessa on kolme kelkkaa, joissa on näytteitä, jotka vedetään yksitellen laitteen detektorille keskellä olevan mustan palkin taakse.



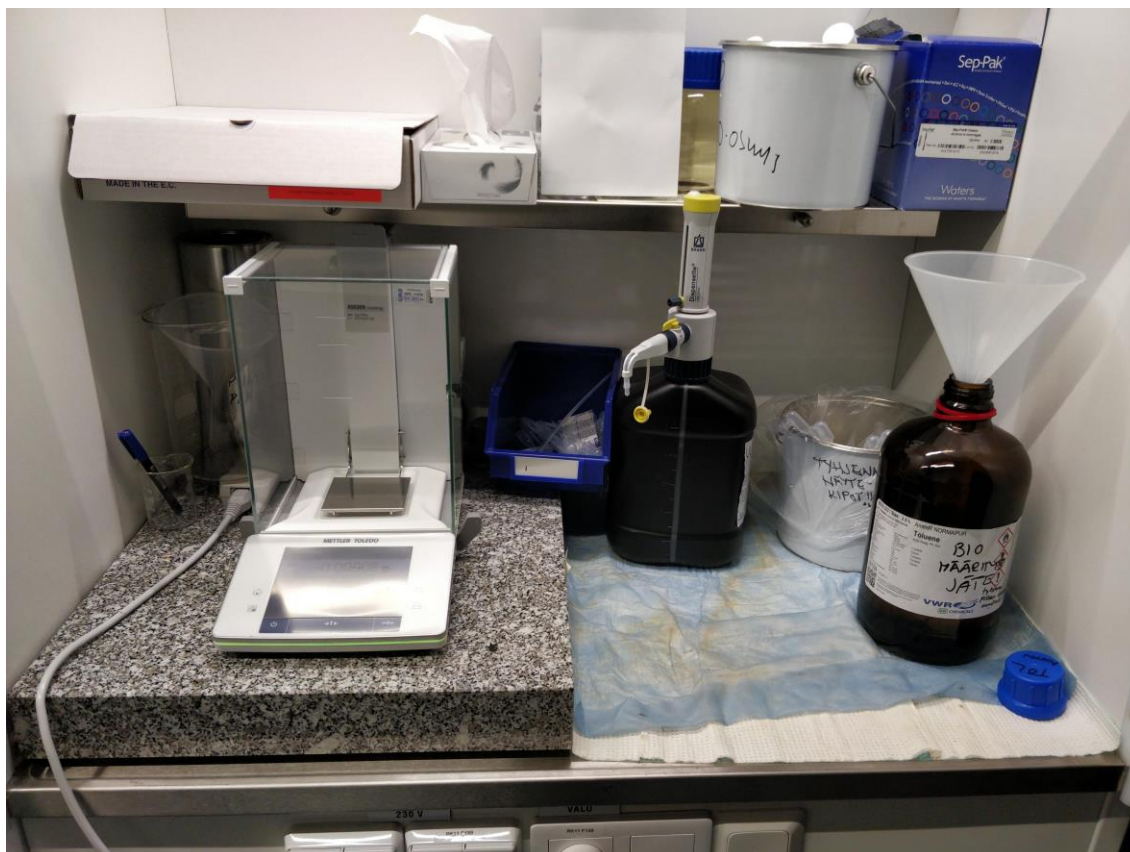
KUVA 3. Mittauslaite ulkoa



KUVA 4. Mittauslaite sisältä

Standardit valmistettiin kahdella eri vaa'alla. Lineaarisuuden, eli korkeampien uusiutuvan polttoaineen massaprosenttien, näytteet tehtiin Shimadzu 8X12KH-yläkuppivaa'alla, jonka maksimikapasiteetti on 12 kilogrammaa ja tarkkuus 0,1 grammaa. Pienemmät mittaus- ja määritysrajan arviointiin käytettävät näytteet valmistettiin Sartorius LE324S-vaa'alla, jonka maksimikapasiteetti on 320 grammaa ja tarkkuus 0,1 milligrammaa. Vaakojen valintaan vaikutti valmistettävien standardien massa.

Itse näytteet punnittiin Mettler Toledo XSE205-vaa'alla, jonka tarkkuutena käytettiin 0,1 milligrammaa. Koska punnitustulos vaikuttaa suoraan radiohiilen määrään ja sitä kautta tulokseen, näytevaa'an kalibrointi oli tärkeää. Laitteen kalibrointi tarkistettiin kerran viikossa ulkoisella referenssipunnuksella, sekä laitteelle tehtiin sen sisäisen aikataulun mukaan sisäinen kalibrointi, sekä ainakin kerran viikossa. Vetokaappi, jossa näytteet valmistettiin muoviasiioihin punnitsemalla ja lisäämällä nestetuikekoktaili automaattiannostelijasta, on kuvassa 5.



KUVA 5. Näytteen valmistelun vetokaappi

Mittaushuoneessa on otettu huomioon luminesenssivaikutuksen minimointi asentamalla lamput, jotka eivät välitä ultraviolettisäteilyä huoneeseen. Luminesenssi, tarkemmin sanottuna fotoluminesenssi, johtuu kokteilin ja/tai näytevalin ultraviolettisäteilystä johtuvasta virittymisestä, joka johtaa ylimääräisiin laskeutuihin tuikahduksiin. (Kessler 2015, 2-18, 2-24) Myös näytteitä säilytetään tummissa lasipulloissa jääkaapissa poissa valon vaikutukselta. Toimenpiteillä pyritään varmistamaan mahdollisimman tarkat ja toistettavat tulokset, kun mittaushuoneessa näytteet mitataan suoraan valmistuksen jälkeen.

## 4.2 Standardien valmistus

Standardien valmistus tehtiin punnitsemalla. Lineaarisuuden arviointiin käytettävät pitoisuudet olivat 0, 5, 10, 20, 30, 50, 75 ja 100 wt – % uusiutuvaa lentopolttoainetta fossiilisessa polttoaineessa. Valittuja pitoisuuksia oli enemmän suoran alkupäässä, sillä standardin ASTM D1655 mukaan tässä tuotteessa uusiutuvan lentopolttoaineen osuus fossiilisesta voi olla korkeintaan 50%, mutta pitoisuuksia

mitattiin 100% bio-osuutta asti mahdollisten tulevaisuuden käyttökohteiden vuoksi. Kaikki muut standardit, paitsi 0 ja 100 wt – %, valmistettiin punnitsemalla osuudet fossiilista ja uusiutuvaa lentopolttoainetta noin litran läpinäkyvään sekoituspulloon. Näytteistä siirrettiin pienemmät erät tummiin lasipulloihin jääkaappisäilytykseen kontaminaation ja luminesenssivaikutuksen estämiseksi.

Määritysrajan arviointiin käytettävien näytteiden pitoisuuksiksi valittiin 0, 0,25, 0,5, 1, 2 ja 3 wt – % uusiutuvaa lentopolttoainetta fossiiliseen sekoitettuna. 2 wt – % näyte valmistettiin samalla tavalla, samaan aikaan kun lineaarisuuden määrittämisen näytteet. Muita pienempien pitoisuuksien näytteitä valmistettiin noin 200 millilitraa suoraan tummiin lasipulloihin, koska mittauksia tehtäisiin vähemmän kuin lineaarisuuden näytteille.

### **4.3 Näytteen valmistus ja mittausten suoritus**

Näytettä punnittiin noin 8 grammaa polyeteenistä valmistettuun mittausastiaan niin, että mikään astian ulkopinta ei saanut roiskeita. Näytteeseen lisättiin automaattiannostelijan tarkkuudella noin 10 millilitraa nestetuikokottili Ultima Gold F:ää, jonka jälkeen näyteastian kierrekorkki suljettiin ja näytettä ravisteltiin voimakkaasti noin 15 sekuntia. Näytekooko 8 grammaa vastaa noin 10 millilitraa näytettä, jolloin näytteelle tulee 1:1 seossuhde nestetuikokottilin kanssa, joka on koettu optimaaliseksi suoran menetelmän LSC-mittauksissa (DIN 51637:2015-04, 10). Näytetiedot kirjattiin korkin päälle. Nestetuikelaskurin näytteen käsittelyssä on hyvin tärkeää, että mittausastiassa ei ole mitään roiskeita, eikä siihen kosketa paljain käsin tai likaisilla hanskoilla detektorin kontaminaation välttämiseksi.

Näytteen valmistuttua se asetettiin niin kutsuttuun kelkkaan, eli muoviseen mitaustelineeseen. Kelkka valmistettiin mittauksia varten, jonka jälkeen se siirrettiin nestetuikelaskuriin. Näytteen tiedot liitettiin mittausohjelmassa oikealla menetelmällä oikeaan kelkkaan, jonka jälkeen mittaus käynnistettiin. Mittauksia varten lentopolttoaineelle oli tehty oma menetelmä, jolle oli ennen mittauksia määritetty optimoitu energia-alue. Optimoitu energia-alue oli määritetty mittaamalla täysin uu-

siutuvan ja täysin fossiilisen näytteen energiaspektrit, ja vertaamalla missä energioissa uusiutuvan polttoaineen näytteen mitatuilla tuikahduksilla oli suurimmat hyvyystekijän (*FOM*) arvot (selitettynä kappaleessa 2.3.1). Määritetyllä menetelmällä mitattiin vain tämän energia-alueen sisällä olevat tuikahdukset. Lentopolttoaineelle määritetyllä mittausmenetelmällä yhden näytteen mittausaika oli 300 minuuttia, eli 5 tuntia.

10, 20, 30, 50 ja 100 wt – % näytteitä mitattiin kutakin viisi kertaa eri päivinä lineaarisuuden tuloksia varten. 0 wt – % näytettä mitattiin 12 kertaa eri päivinä, jotta nollan keskiarvosta ja -hajonnasta saataisiin luotettavampi. 5 ja 75 wt – % näytteet olivat kontrollinäytteitä, joten niitä mitattiin muita lineaarisuuden näytteitä useammin, yhteensä 9 kertaa kumpaakin. Ajatuksena oli, että lineaarisuuden näytteitä mitattaisiin ainakin viisi kertaa, ja kontrollinäytteitä niin usein kuin mahdollista. Mittauskertojen määrään vaikutti laitteen käytön rajallisuus, pitkä mittausaika sekä se, että menetelmää on jo validoitu muille polttoainetyypeille, jolloin mittaustuloksille oli jo jotain odotuksia.

0,25 ja 0,5 wt – % näytteitä mitattiin kumpaakin kolme kertaa siitä syystä, että nollan mittaustulosten arvoista ja menetelmän yleisestä tarkkuudesta päätellen nämä pitoisuudet eivät joka tapauksessa tule olemaan määrittäjänsä sisällä. 1, 2 ja 3 wt – % näytteitä mitattiin kutakin myös viisi kertaa, kuten lineaarisuuden näytteitä, koska määrittäjänsä oletettiin osuvan näiden pitoisuuksien alueelle.

#### 4.4 Referenssilaboratorioiden mittaukset

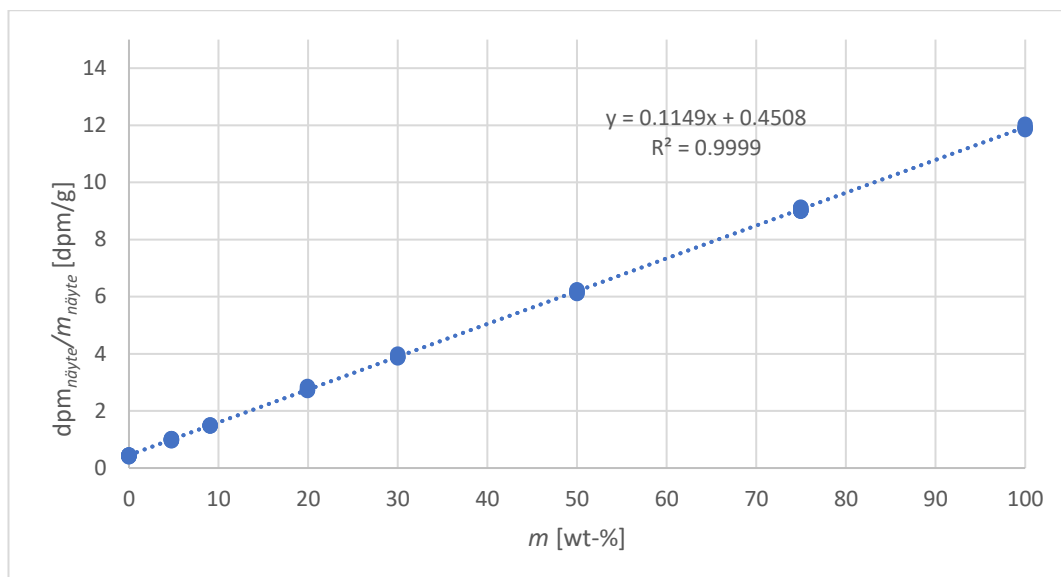
Mittaukseen käytettiin ulkoisten AMS-laboratorioiden, Helsingin yliopiston ja Beta Analyticin, tulosten arvoja referenssiarvoina. Laboratorioille lähetettiin 0, 2, 5, 10, 20, 30, 50, 75 ja 100 wt – % näytteet. Näytteet olivat samoja näytteitä kuin omissa mittauksissa. Ne lähetettiin laboratorioille heidän ohjeidensa mukaisesti suljetuissa lasivialleissa.

## 5 TULOSTEN ANALYSOINTI

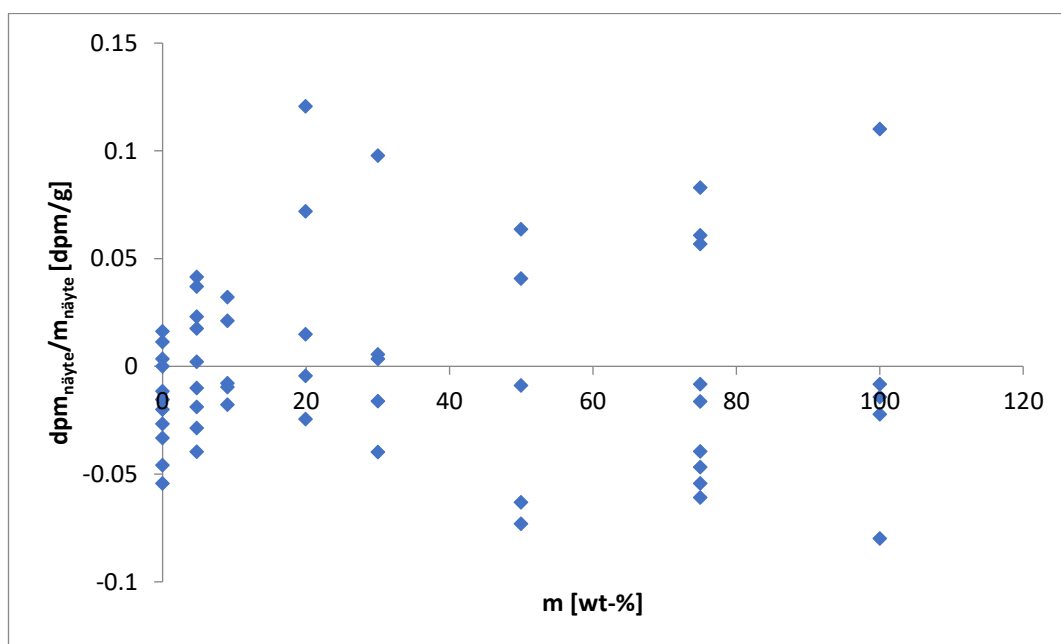
Näytteiden valmistuksen punnitustulokset ovat kokonaisuudessaan liitteessä 1. Mittaustulokset ja niistä lasketut bio-osuudet massaprosentteina ovat taulukoituna kokonaisuudessaan liitteissä 2 ja 3, ja niiden tuloksien keskiarvoista tehdyt yhteenvetotaulukot ovat liitteessä 4. Tulokset ovat laskettu kaavan 5 mukaisesti käyttämällä  $dpm_{nolla}$ - ja  $m_{nolla}$ -arvoina täysin fossiilisten näytteiden (0 wt – %) mittausten tulosten ja näytteiden massojen keskiarvoa.  $x_{hiili}$ -arvona käytettiin Nesteen laadunvalvontalaboratoriossa ASTM D5291-menetelmällä mitattua hiilen pitoisuutta prosentteina täysin uusiutuvasta lentopolttoaineesta, joka oli 84,58 % eli 0,8458.  $a_{hiili}$ -arvona käytettiin taulukossa 1 mainittua vuoden 2019 hiilen aktiivisuutta ilmakehässä (standardin DIN 51637:2015-04 mukaisesti), joka on 13,56 dpm/g. Vertailulaboratorioista saadut tulokset ovat liitteessä 5.

### 5.1 Lineaarisuus

Lineaarisuutta arvioidaan regressiosuoran ja mittauspisteiden residuaalien kautta. Kuvaajassa 1 on liitteen 2 tuloksista tehty regressiosuora, jossa mittauksen vaste skaalattuna grammaan,  $\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}}$ , on punnitun uusiutuvan polttoainemassaprosentin  $m$  funktiona. Regressiosuoran tarkempi selitystekijä  $R^2$  on 0.999871552. Kuvaajassa 2 on kuvaajan 1 residuaalikaavio.



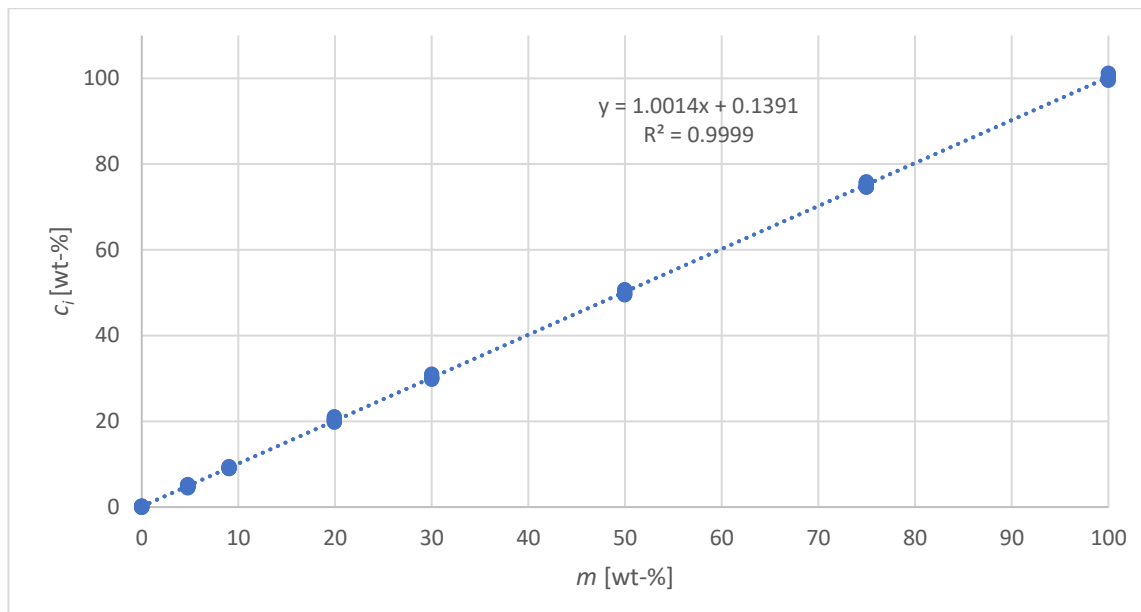
KUVAAJA 1. Mittauksen vaste per gramma näytettä,  $\frac{\text{dpm}_{\text{näyte}}}{m_{\text{näyte}}}$ , punnitukseen perustuvan uusiutuvan polttoaineosuuden  $m$  funktiona



KUVAAJA 2. Kuvaajan 1 tulosten ja regressiosuoran välinen residuaalikaavio

Kuvaajassa 3 on liitteen 2 mukaisten tulosten avulla tehty regressiosuora, jossa kaavalla 5 laskettu bio-osuus  $c_i$  on punnitun uusiutuvan polttoaineen  $m$  funktiona. Kuvaajan tarkempi selitysaste  $R^2$  on 0.999871552.





KUVAAJA 3. Kaavalla 5 lasketut bio-osuudet  $c_i$  punnitun bio-osuuden  $m$  funktiona, molemmat massaprosentteina

Kuvaajan 1 hyvä selitysaste antaa ymmärtää, että mittausten vaste käyttäytyy lineaarisesti uusiutuvan pitoisuuden muuttuessa. Myös kuvaajassa 2 oleva residuaalikaavio näyttää yleisesti ottaen siltä, että mittaustulokset ovat normaalijakautuneita. 20 ja 30 wt – % tulokset näyttävät poikkeavan eniten regressiosuorasta. Menetelmän voidaan kuitenkin olettaa olevan kokonaisuudessaan lineaarinen, sillä kaikilla pitoisuuksilla on mittaustuloksia suoran molemmin puolin, ja varsinkin useammin mitatut pisteet, 0, 5, ja 75 wt – % näytteet ovat jakautuneet hyvin suoran molemmin puolin. Yksittäisten pisteiden näennäisesti suuremmat erot residuaaleissa voidaan toistaiseksi olettaa johtuvan mittauspisteiden vähyydestä, mutta asia varmistuisi mittauksia lisäämällä.

Kuvaajassa 3 on laskettujen tulosten ja punnitun tuloksen yhteyden osoittava regressiosuora. Kuvaajilla 1 ja 3 on sama korrelaatiokerroin, sillä pisteitä on muutettu periaatteessa vakiokertoimella, kun kaikki tulokset on laskettu kaavalla 5 käyttäen samoja arvoja (nollan arvot  $dpm_{nolla}$  ja  $m_{nolla}$  ovat keskiarvoja,  $x_{hiili}$  on vakio ja  $a_{hiili}$  vuosittainen vakio). Muilla laitteella olevilla menetelmillä mitataan tällä hetkellä nollanäyte käytännössä melkein joka kerta analysoinnin yhteydessä, jonka mukaan sen analysointikerran näytteiden tulokset lasketaan. Jos tätä toimintamallia olisi käytetty myös näissä mittauksissa, kuvaajan 3 korrelaatio olisi todennäköisesti hieman huonompi. Mittausten alkuvaiheessa kuitenkin todettiin, että nollan vaihtelu ei ole niin suurta, etteikö se johtuisi laitteen

omasta mittausepävarmuudesta ja sisältyisi menetelmän epävarmuuteen, joten tulokset päädyttiin laskemaan nollan keskiarvolla. Toinen, sekundäärinen syy tähän päätökseen oli se, että näytejonoja jouduttiin joskus katkaisemaan laboratorion laadunvalvontamittauksien takia, joten joskus mittausaikaa ja näytteitä olisi mennyt hukkaan, jos nollaa ja näytteitä ei olisi saatu analysoitua samalla kertaa.

## 5.2 Ilmaisui- ja määritysrajat

Ilmaisui- ja määritysrajat lasketaan kahdella eri tavalla: nollan vaihtelun avulla, ja regressiosuorasta arvioimalla. Määritysrajaa arvioidaan myös oikean mittausdatan avulla tarkkuuden parametreillä.

### 5.2.1 Ilmaisui- ja määritysrajat nollan vaihtelun avulla

Nollan vaihtelun avulla ilmaisui- ja määritysrajat lasketaan kaavoilla 7 ja 8. Ensin tulosten vasteet täytyi skaalata painonsa mukaan  $\frac{\text{dpm}}{\text{g}}$ . Taulukossa 2 on liitteestä 2 otetut nollanäytteiden vasteet  $\text{dpm}_{\text{näyte}}$  ja näytteiden punnitustulokset (ennen tuikekoktailiin sekoittamista)  $m_{\text{näyte}}$ , joista on laskettu tuloksen vaste  $\frac{\text{dpm}}{\text{g}}$ . Taulukon 2 tuloksiin perustuen, grammaan skaalattujen tulosten keskiarvo  $\bar{x}$  ja keskihajonta  $s$  ovat taulukossa 3. Niiden avulla taulukkoon on laskettu myös ilmaisurajaa vastaava vaste  $y_{LOD}$  ja määritysrajaa vastaava vaste  $y_{LOQ}$  kaavojen 7 ja 8 mukaisesti.

TAULUKKO 2. Nollanäytteiden vasteista  $dpm_{näyte}$  ja painoista  $m_{näyte}$  laskettu grammaa kohden saatu vaste  $\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}}$

$n$	$dpm_{näyte}$ dpm	$m_{näyte}$ g	$\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}}$ $\frac{dpm}{g}$
1	3.52	8.0141	0.439225864
2	3.64	8.0141	0.454199473
3	3.62	8.0305	0.450781396
4	3.49	8.0170	0.435324935
5	3.40	8.0170	0.42409879
6	3.49	8.0145	0.435460727
7	3.70	8.0072	0.462084124
8	3.17	7.9959	0.396453182
9	3.34	7.9991	0.417546974
10	3.45	8.0087	0.430781525
11	3.24	8.0014	0.404929137
12	3.74	8.0067	0.467108796

TAULUKKO 3. Nollan  $\frac{dpm}{g}$ -tulosten keskiarvo  $\bar{x}$  ja keskihajonta  $s$  sekä niistä kaavalla 7 ja 8 lasketut ilmaisurajaa  $y_{LOD}$  ja määrittysrajaa  $y_{LOQ}$  vastaavat  $\frac{dpm}{g}$ -arvot

$\bar{x}$ $\frac{dpm}{g}$	$s$	$y_{LOD}$ $\frac{dpm}{g}$	$y_{LOQ}$ $\frac{dpm}{g}$
0.43	0.02	0.50	0.65

$y_{LOD}$  ja  $y_{LOQ}$  ovat nyt ilmaistuna  $\frac{dpm}{g}$ -arvoina. Niiden pitoisuudet  $LOD$  ja  $LOQ$  saadaan kuvaajan 1 suoran yhtälön avulla, joka on  $y = 0.1149x + 0.4508$ . Ilmaisurajan pitoisuudeksi saadaan (kun tulos pyöristetään aina varmuuden vuoksi ylöspäin)

$$LOD = 0.1149x + 0.4508 \quad (22)$$

$$x = \frac{LOD - 0.4508}{0.1149}$$

$$x = \frac{0.50 - 0.4508}{0.1149}$$

$$x = 0.4281 \dots \approx 0.5 \text{ wt} - \% .$$

Vastaavasti määritysrajan pitoisuudeksi saadaan

$$LOQ = 0.1149x + 0.4508 \quad (23)$$

$$x = \frac{LOQ - 0.4508}{0.1149}$$

$$x = \frac{0.65 - 0.4508}{0.1149}$$

$$x = 1.7336 \dots \approx 1.8 \text{ wt} - \% .$$

### 5.2.2 Ilmais- ja määritysraja regressiosuoran avulla

Ilmais- ja määritysrajojen laskemiseen tarvitaan regressiosuora ja sen y-akselin keskihajonta  $s_0$ . Taulukossa 4 on kuvaajan 1 regressioanalyysistä tehty ote, josta löytyy suoran kulmakerroin, eli muuttujan X 1 kerroin,  $a$ , ja leikkauspisteen keskihajonta, eli leikkauspisteen keskivirhe,  $s_0$ .

TAULUKKO 4. Ote kuvaajan 1 regressioanalyysistä

	<i>Kertoimet</i>	<i>Keskivirhe</i>
Leikkauspiste	0.450797283	0.008357578
Muuttuja X 1	0.114852358	0.000178811

Kaavaan 11 sijoitettuna ilmaisurajaksi  $LOD$  saadaan

$$LOD = \frac{3 \cdot 0.008357578}{0.114852358} \quad (24)$$

$$LOD = 0.2183 \dots \approx 0.3 \text{ wt} - \%$$

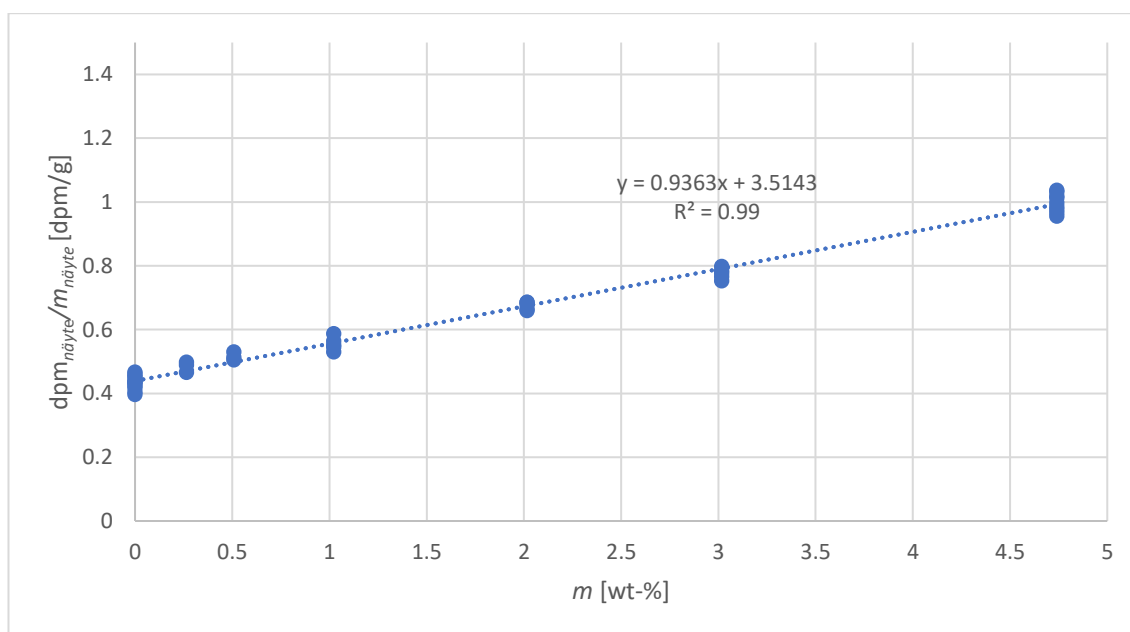
ja vastaavasti  $LOQ$  kaavasta 12

$$LOQ = \frac{10 \cdot 0.008357578}{0.114852358} \quad (25)$$

$$LOQ = 0.7276 \dots \approx 0.8 \text{ wt} - \%$$

### 5.2.3 Määrittäjäraja pienten pitoisuuksien näytteillä

Pienten pitoisuuksien tuloksia on havainnollistettu kuvaajassa 4, jossa on liitteen 2 ja 3 tuloksista tehty regressiosuora, jossa mittauksen grammaa kohden skaalattu vaste  $\frac{\text{dpm}_{\text{näyte}}}{m_{\text{näyte}}}$  on punnitun uusiutuvan polttoaineen massaprosentin  $m$  funktiona. Pieniin pitoisuuksiin laskettiin myös lineaarisuuden näytteiden tulokset 0 ja 5 wt - % (liitteestä 2).



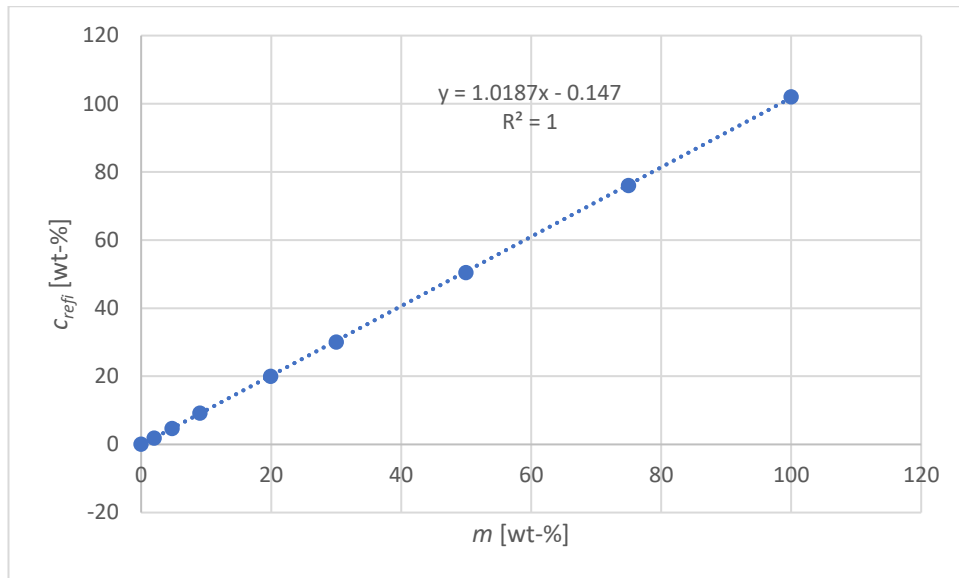
KUVAAJA 4. Pienten pitoisuuksien regressiosuora, jossa mittauksen grammaan skaalattu vaste  $\frac{\text{dpm}_{\text{näyte}}}{m_{\text{näyte}}}$  on punnitun uusiutuvan polttoaineen pitoisuuden  $m$  funktiona

Taulukossa 5 on pienten pitoisuuksien (jotka on ilmoitettu punnitun pitoisuuden  $m$  mukaan) vasteiden ja painojen keskiarvojen avulla grammaan skaalattujen vasteiden arvojen  $\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}}$  keskiarvot ja keskihajonnat  $s$  (liitteen 2 ja 3 tuloksiin perustuen), joista on laskettu suhteelliset keskihajonnat  $RSD$  (kaavalla 15).

TAULUKKO 5. Pienten pitoisuuksien ( $m$ ) vasteiden grammaan skaalattujen arvojen  $\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}}$  keskiarvot, ja keskihajonnat  $s$ , joista on laskettu suhteelliset keskihajonnat  $RSD$ .

$m$	$dpm_{näyte}$	$m_{näyte}$	$\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}}$	$s$	$RSD$
wt – %	dpm	g	$\frac{dpm}{g}$		%
0.00	3.48	8.0105	0.43	0.02	5.02
0.26	3.87	8.0014	0.48	0.02	3.37
0.51	4.13	8.0043	0.52	0.01	2.43
1.02	4.45	8.0049	0.56	0.02	3.88
2.02	5.40	8.0075	0.67	0.01	1.80
3.02	6.21	8.0054	0.78	0.02	2.22
4.74	7.99	8.0105	1.00	0.03	2.91

Kuvaajassa 5 on punnitsemalla valmistettujen uusiutuvan polttoaineen pitoisuuden  $m$  ja referenssilaboratorioiden tulosten keskiarvoista  $c_{ref_i}$  (liitteestä 5) tehty kuvaaja, jossa on vertailuun käytettävä regressiosuora.



KUVAAJA 5. Regressiosuora referenssilaboratorioiden vasteen muutoksesta  $c_{ref_i}$  punnitun uusiutuvan polttoaineen pitoisuuden  $m$  funktiona

Taulukossa 6 on kuvaajan 5 suoran yhtälöstä ( $y = 1.0187x - 0.147$ ) laskettu teoreettinen wt – %-tulos  $c_{ref_i}$  eri punnituksella lasketuille pitoisuuksille  $m$ , kaavalla 5 lasketut biohiiliosuudet  $c_i$  pienten pitoisuuksien tuloksista  $\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}}$  (taulukosta 5), ja niistä kaavoilla 13 ja 14 lasketut poikkeamat  $bias$  ja suhteelliset poikkeamat  $P$ . Taulukossa 6  $c_{ref_i}$ -arvot 0, 2 ja 5 wt – % näytteille ovat oikeaa vertailulaboratoriosta saatua mittausdataa (liitteestä 5), eivätkä suoran perusteella laskettuja, arvioituja tuloksia.

TAULUKKO 6. LSC-tuloksista lasketut biohiilipitoisuudet  $c_i$  eri punnituissa pitoisuuksissa  $m$ , kuvaajan 6 suoran perusteella arvioidut referenssiarvot  $c_{ref_i}$ , joista lasketut poikkeamat  $bias$  ja suhteelliset poikkeamat  $P$

$m$	$c_i$	$c_{ref_i}$	$bias$	$P$
wt – %	wt – %	wt – %	wt – %	%
0.00	0.00	0.12	-0.12	100.09
0.26	0.43	0.12	0.31	250.79
0.51	0.71	0.37	0.34	90.60
1.02	1.06	0.89	0.16	18.13
2.02	2.09	1.93	0.16	8.32
3.02	2.97	2.93	0.05	1.58
4.74	4.91	4.74	0.17	3.60

Tuloksista nähdään, että pienten pitoisuuksien suhteellinen poikkeama nousee pitoisuuksien laskiessa, paitsi 4,74 wt – %:n näytteessä, jonka eroavaisuus saattaa johtua siitä, että siitä oli huomattavasti useampi mittauspiste. Poikkeaman nousu pitoisuuksien laskiessa oli odotettavaa tietäen, kuinka paljon tarkempia AMS-mittaukset ovat LSC-mittauksiin verrattuna. Poikkeamat ovat kuitenkin hyvin suuntaa-antavia, sillä ”referenssidata” on arvioitua. Jos tulos saa määrittämissä lähistöllä, pienissä pitoisuuksissa, sen voisi antaa poiketa noin 10 % todellisesta arvostaan, jotta tulokset olisivat vielä suhteellisen tarkkoja. Datan perusteella tämä määrittämissä raja on jossain 1 – 2 wt – % välissä, joka tukee edellisten määrittämissä rajojen arvioita. Tällöin näiden tulosten perusteella absoluuttinen virhe olisi siis noin 0,2 wt – % pienissäkin pitoisuuksissa.

Samaa tukee myös toistettavuuden data. Kaikki tulokset alittavat 10 RSD – % rajan, jota nollan vaihtelun avulla määrittetyssä määrittämissä rajassa käytetään (todettu kappaleessa 3.3.1). Toistettavuuden pieniin arvoihin vaikuttaa todennäköisesti pieni mittausten määrä, erityisesti 0,25 ja 0,5 wt – % kohdalla. Kuten nollan vaihtelun avulla arvioimiseenkin, toistettavuuden tulosten luotettavuuden lisäämiseksi mittauskertoja pitäisi olla runsaasti, nykyistä enemmän, jotta määrittämissä rajan lähistöllä olevaa toistettavuutta voitaisiin arvioida luotettavasti.



0,25 ja 0,5 wt – % toistettavuuden dataa ei voida pitää luotettavana, sillä molempien mittauspisteitä oli vain kolme. Niiden mittaus oli enemmänkin suuntaa-antava, sillä suoralle LSC-menetelmälle oli jo tiedossa, että sen määritysraja on noin 1 wt – %. Ecofysin, eli kansainvälisen energia- ja kestävyyskonsulttoijien Euroopan komissiolle tekemän raportin (Schimmel, Toop, Alberici & Koper 2018) mukaan alle 2% uusiutuvan osuuden näytteissä suoran LSC-menetelmän mittaus-tarkkuus heikkenee huomattavasti. Stojkovićin ym. (2017) mukaan suoran LSC:n ilmaisurajakin dieselmatriisille on arvioitu olevan jopa 0,47 – 1,1 wt – %.

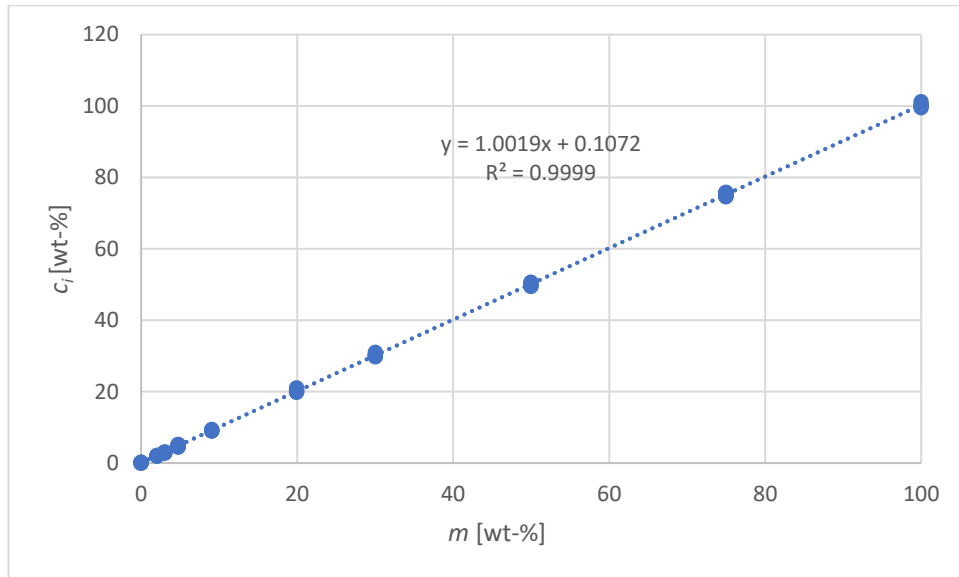
#### 5.2.4 Ilmaisurajien ja määritysrajojen määrittämisen yhteenveto

Nollan vaihtelun avulla määritetyksi ilmaisurajaksi  $LOD$  saatiin 0.5 wt – % uusiutuvaa polttoainetta, ja määritysrajaksi  $LOQ$  1.8 wt – %. Regressiosuoran avulla määritetyksi ilmaisurajaksi saatiin 0.3 wt – % uusiutuvaa polttoainetta, ja määritysrajaksi 0.8 wt – %. Pienten pitoisuuksien mittausdatan perusteella määritysraja on jossain 1 ja 2 wt – % välillä. Tästä voidaan päätellä, että nollan avulla määritetyt ilmaisurajat ovat todennäköisesti lähempänä totuutta. Nollan vaihtelun avulla arvioidut rajat olivat odotetusti regressiosuoralla arvioituja korkeammat, sillä regressiosuoran leikkauspisteen hajonta on nollanäytteiden hajontaa pienempi hyvän lineaarisuuden takia. Ilmaisurajat halutaan mieluummin arvioida yläkanttiin, kun menetelmä on uusi. Menetelmän tulevan käytännön kannalta  $LOD$  ei ole yhtä suurella merkityksellä kuin  $LOQ$ , sillä menetelmää käytetään bio-osuuden määrittämiseen eikä varmistamiseen. Mittaus-tulosten ja laskennallisen analyysin perusteella määritysrajaksi  $LOQ$  voidaan toistaiseksi hyväksyä 1,8 wt – % uusiutuvaa polttoainetta.

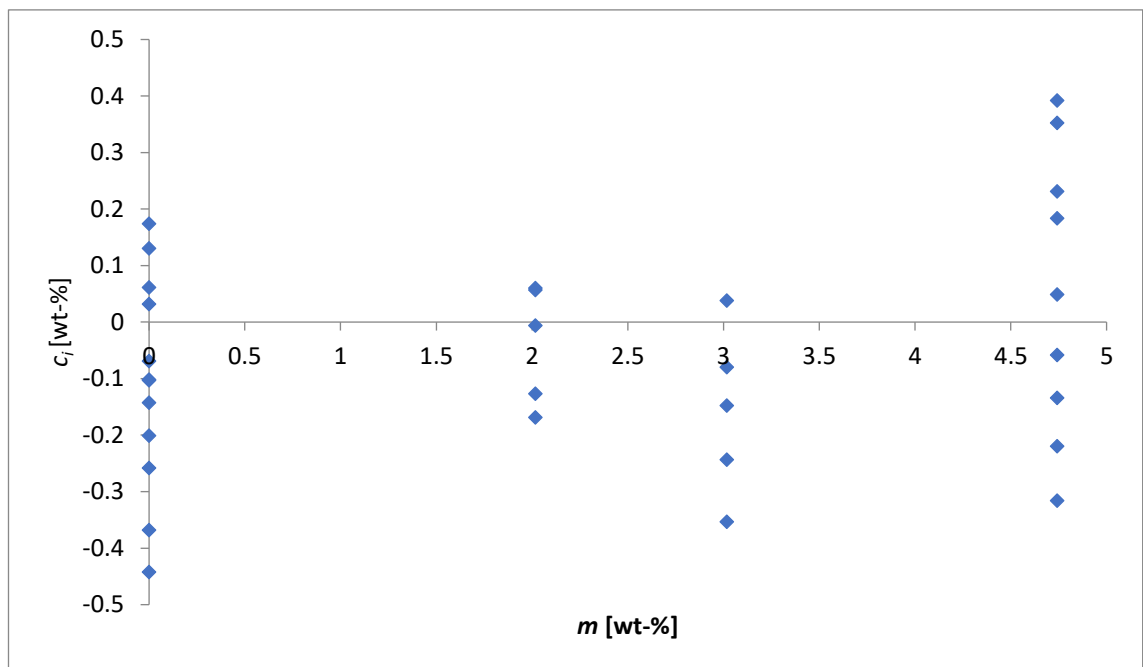
### 5.3 Lineaarisen rajan laajentaminen määritysrajalle

Koska menetelmän määritysrajaksi arvioitiin 1.8 wt – %, on hyödyllistä tietää, ovatko myös 2 – 5 wt – % bio-osuuden tulokset lineaarisella mittausalueella. Kuvaaja 6 on samanlainen lineaarisuutta kuvaava malli, kuin kuvaaja 3, mutta siihen on lisätty myös 2 ja 3 wt – %:n tulokset liitteestä 3. Suoran tarkempi selitystekijä

on  $R^2 = 0.999880848$ . Kuvaajan 6 mallin residuaalit 0, 2, 3 ja 5 wt-%:n näyt-  
teille ovat kuvaajassa 7.



KUVAAJA 6. Kaavalla 5 lasketut bio-osuudet  $c_i$  punnitun bio-osuuden  $m$  funk-  
tiona, molemmat massaprosentteina



KUVAAJA 7. Kuvaajan 8 tulosten ja regressiosuoran välinen residuaalikaavio

Kuvaajan selitystekijä siis parani hieman 2 ja 3 wt-% tulosten lisäyksen jäl-  
keen, kun sitä verrataan kuvaajan 3 regressiosuoraan. Residuaalikaaviota ei oi-

kein voi pitää luotettavana mittauspisteiden vähyyden takia, mutta kuten kuvajassa 2, ne näyttävät jakautuneen suurin piirtein regressiosuoran molemmille puolille. Johtopäätöksenä voidaan todeta, että menetelmällä määritettävä lineaarinen alue ulottuu koko 2 – 100 wt – % bio-osuuden alueelle.

#### 5.4 Mittaustarkkuus

Mittaustarkkuutta arvioidaan kahden eri parametrin avulla: oikeellisuuden ja toistettavuuden. Oikeellisuutta arvioidaan poikkeamana kaavan 13 mukaisesti, jossa kaavassa käytetty keskiarvo  $\bar{x}$  on mittaustuloksista laskettujen uusiutuvan polttoaineen prosentiosuuksien keskiarvo  $\bar{x}$  liitteen 4 taulukoista 1 ja 2, ja todellinen arvo  $\mu$  on referenssiarvojen keskiarvo  $c_{ref_i}$  liitteestä 5. Tulosten väliset poikkeamat  $bias$  jokaiselle konsentraatiolle, sekä niistä kaavan 14 mukaan lasketut suhteelliset poikkeamat  $P$  ovat taulukossa 7.

TAULUKKO 7. Tulosten keskiarvojen  $c_i$  poikkeamat  $bias$  ja  $P$  referenssiarvojen keskiarvosta  $c_{ref_i}$  eri punnituissa uusiutuvan polttoaineen pitoisuuksissa  $m$

$m$	$c_i$	$c_{ref_i}$	$bias$	$P$
wt – %	wt – %	wt – %		%
0	0.00	0.120	-0.12	100.09
2.02	2.09	1.93	0.16	8.32
3.02	2.97	2.93	0.05	1.58
4.74	4.91	4.740	0.17	3.60
9.04	9.22	9.200	0.02	0.26
19.92	20.40	20.015	0.38	1.92
30.00	30.27	30.135	0.14	0.45
49.97	50.11	50.515	-0.41	0.81
74.96	75.18	76.035	-0.85	1.12
100	100.26	102.075	-1.82	1.78

Toistettavuutta arvioidaan suhteellisen keskihajonnan (*RSD*) avulla. Vasteiden (dpm) keskiarvot  $\bar{x}$  ja keskihajonnat *s* ovat liitteessä 4, joista saadaan laskettua suhteelliset keskihajonnat, *RSD*:t, kaavasta 15. Nämä tulokset ovat taulukossa 8.

TAULUKKO 8. Eri punnittujen uusiutuvan polttoaineen pitoisuuksien *m* vasteiden keskiarvoja  $\bar{x}$ , keskihajontoja *s* ja niiden suhteellisia keskihajontoja *RSD*

<i>m</i>	$\bar{x}$	<i>s</i>	<i>RSD</i>
wt – %	dpm		%
0.00	3.48	0.18	5.07
2.02	5.40	0.01	1.80
3.02	6.21	0.02	2.22
4.74	7.99	0.22	2.81
9.04	11.95	0.17	1.44
19.92	22.21	0.48	2.15
30.00	31.28	0.41	1.32
49.97	49.47	0.47	0.95
74.96	72.52	0.42	0.58
100.00	95.56	0.57	0.60

Taulukosta 7 nähdään, että tulosten suhteellinen poikkeama todelliseen arvoon nähden on pienin suoran keskiosassa, ja suurempi pienemmissä prosenteissa sekä suoran loppupäässä. Pienemmissä prosenteissa tämä oli odotettavaa, sillä AMS-mittaukset ovat niin paljon LSC-mittauksia tarkempia. Suuremmissa pitoisuuksissa suureneva poikkeama johtuu todennäköisesti fyysisestä ja kemiallisesta vaimennuksesta, jotka kasvavat bio-osuuden kasvaessa. LSC:n tarkkuuteen nähden oikeellisuuden tuloksia voidaan pitää hyväksyttävänä. 2 wt – % uusiutuvan osuuden näytteen tulosta lukuun ottamatta kaikkien tulosten suhteellinen poikkeama on alle 5 %, joka kertoo menetelmän olevan varsin tarkka. 2 wt – %:n tuloksessakin absoluuttinen poikkeama on pieni, mutta koska mitattava pitoisuuskin on pieni, suhteellinen poikkeama nousee jyrkemmin. 0 wt – % poikkeamaa ei oteta huomioon oikeellisuutta arvioidessa, sillä kun tulokset lasketaan nollan keskiarvolla, nollan laskettu arvo  $\bar{x}$  näyttää 0 wt – % sen vaihtelusta huolimatta.

Huomioitavaa kuitenkin on, että referenssilaboratorioiden AMS-tulosten mukaan täysin fossiilisessa polttoaineessakin on havaittu radiohiiltä. Tämä johtuu taustasta, joka tulee esimerkiksi kontaminaatiosta (kuten ilman pölyhiukkaset) ja laitteen omasta taustasta. Mitä enemmän näytteellä on esikäsittelyä ja työvaiheita, sitä suurempi pienestä kontaminaatiosta tulevan taustan kertymisen riski on; AMS-mittauksissa näytteiden käsittelyllä on monta työvaihetta ennen varsinaista mittaamista.

Toistettavuuden arviointiin käytettävät suhteelliset keskihajonnat,  $RSD$ :t, laskevat melkein systemaattisesti uusiutuvan polttoainepitoisuuden kasvaessa. Tämä viittaa siis siihen, että tulokset ovat toistettavampia, mitä korkeampi radiohiilen pitoisuus näytteessä on. Tämä oli odotettavissa, sillä vasteen (dpm) määrä perustuu laskettuihin tuikahduksiin minuutissa, joten mitä enemmän tuikahduksia on, sitä tarkempi tulosten toistotarkkuus on.

## 5.5 Laajennettu mittausepävarmuus

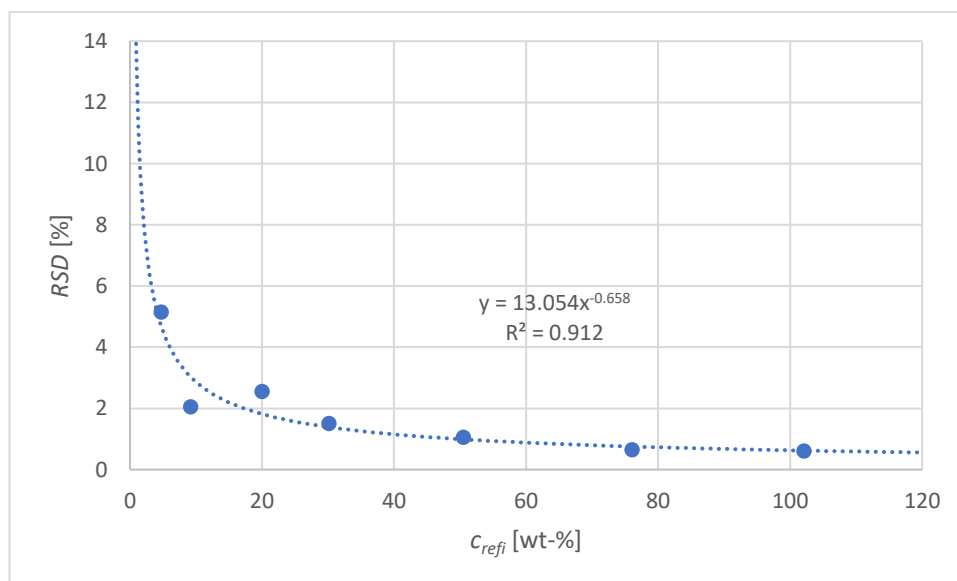
Ennen kuin laajennettua mittausepävarmuutta pitää määrittää suoran jakopiste. MUKit laskee epävarmuuksien tulokset suoraan absoluuttisten tai suhteellisten arvojen perusteella, joten jakopiste on hyvä määrittää jo ennen laskentaa.

### 5.5.1 Suoran jakaminen osiin

Suoran osiin jakaminen määritetään suhteellisen keskihajonnan  $RSD$ :n muutosta tarkastelemalla. Jos  $RSD$  ei jonkin konsentraation jälkeen enää merkittävästi vaihtele, on sen konsentraatioalueen tulokset havainnollisempaa ilmoittaa suhteellisena virheenä. Eri konsentraatioiden bio-osuuksien keskiarvot  $\bar{x}$  (liitteen 4 taulukosta 1), keskihajonnat  $s$  ja suhteelliset keskihajonnat  $RSD$  (kaavasta 15) ovat taulukossa 9. Kuvaajassa 8 on havainnollistettu  $RSD$ :n vaihtelu referenssiarvon mukaisen bio-osuuden  $c_{ref_i}$  funktiona.

TAULUKKO 9. Liitteen 1 tuloksista  $c_i$  laskettujen vasteiden keskiarvot  $\bar{x}$ , keskihajonnat  $s$  ja suhteelliset keskihajonnat  $RSD$

$\bar{x}$	$s$	$RSD$
wt – %		%
0.00	0.19	
4.91	0.25	5.14835
9.22	0.19	2.049845
20.40	0.52	2.547205
30.27	0.46	1.50532
50.11	0.53	1.057319
75.18	0.48	0.641205
100.26	0.60	0.603159



KUVAAJA 8. Lasketun bio-osuuden  $RSD$ :n muutos referenssiarvon mukaisen biogeenisen osuuden  $c_{ref_i}$  funktiona

Tulosten suhteelliset keskihajonnat olivat odotettua pienemmät, joten rajan vetäminen on suhteellisen teennäistä, kun puhutaan yksittäisten prosenttien eroista. Jos raja kuitenkin vedetään 1,5  $RSD$  – %, saadaan pitoisuuksien rajaksi kuvaajan 8 käyrän mukaan

$$1.5 = 13.054x^{-0.658} \quad (26)$$

$$x = \sqrt[-0.658]{\frac{1.5}{13.054}}$$

$$x = 26.7943 \dots \approx 26.8 \text{ wt} - \%$$

Eli 26.8 wt – % pienemmät bio-osuuspitoisuudet ilmoitetaan absoluuttisella virheellä, ja sitä suuremmat pitoisuudet suhteellisella virheellä.

### 5.5.2 MUKit-laskennan tulokset ja virherajat tuloksille

MUKit:issa tehtiin kahden eri suoran osuuksien epävarmuuksien määrittäykset erikseen. Kokonaiset raportit ovat liitteissä 6 ja 7. 2 – 26.8 wt – % tuloksille tehty yhteenveto on kuvassa 6, ja 26,8 – 100 wt – % tuloksille yhteenveto on kuvassa 7.

<b>Summary of the method's measurement uncertainties</b>						
<b>Method information</b>						
Method name	RJF 2-26,8					
Analyte measured	C14					
Matrix	Jet fuel					
Analysis method	LSC					
<b>Estimated measurement uncertainties</b>						
Concentration range (wt-%)	Reproducibility method	u (Rw)	Bias method	u (bias)	Combined uncertainty	Expanded uncertainty
2-26.8	Control sample covering the whole analytical process	0.25 wt-%	Certified reference material / Control Sample	0.24 wt-%	0.35 wt-%	1 wt-%

KUVA 6. Yhteenveto 2 – 26,8 wt – % uusiutuvan polttoaineen tuloksista MUKit:in epävarmuuden arvioinnista

Kuvasta 6 nähdään, että pitoisuuksille 2 – 26,8 wt – % biohiiltä laboratorion sisäinen uusittavuus  $u(R_w)$  on 0.25 wt – %, laboratorion sisäinen poikkeama  $u(bias)$  on 0.24 wt – %, niiden yhdistetty epävarmuus  $u_c$  on 0.35 wt – %, josta saadaan laajennetuksi epävarmuudeksi  $U$  1 wt – %.

### Summary of the method's measurement uncertainties

#### Method information

Method name RJF 26,8-100  
 Analyte measured C14  
 Matrix Jet fuel  
 Analysis method LSC

#### Estimated measurement uncertainties

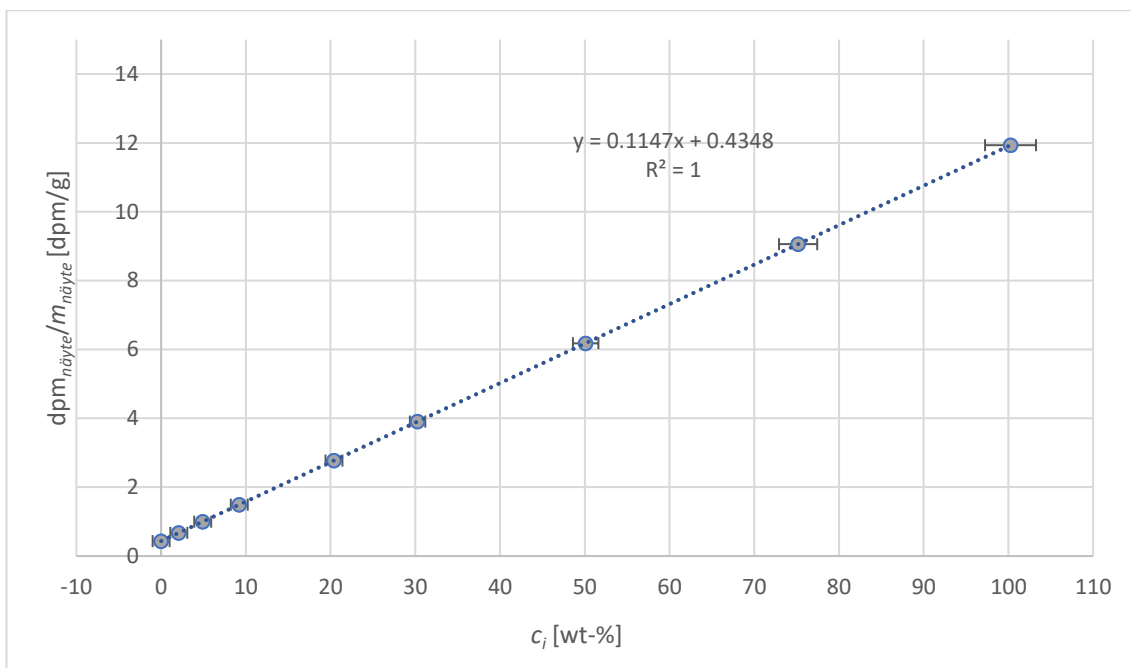
Concentration range (wt-%)	Reproducibility method	u (Rw)	Bias method	u (bias)	Combined uncertainty	Expanded uncertainty
26.8-100	Control sample covering the whole analytical process	0.64 %	Certified reference material / Control Sample	1.17 %	1.33 %	3 %

KUVA 7. Yhteenveto 26,8 – 100 wt – % uusiutuvan polttoaineen tuloksista MU-kit:in epävarmuuden arvioinnista

Vastaavasti kuvasta 7 nähdään, että biohiilipitoisuuksille 26,8 – 100 wt – % laboratorion sisäinen uusittavuus  $u(R_w)$  on 0.64 %, laboratorion sisäinen poikkeama  $u(bias)$  on 1.17 %, niiden yhdistetty epävarmuus  $u_c$  on 1.33 %, josta saadaan laajennetuksi epävarmuudeksi  $U$  3%.

MUkit:in laskemat tulokset näyttävät siltä, mitä menetelmältä odotettiin. Niin sanotusti pienempien bio-osuuksien 2 – 26,8 wt – % laajennettu epävarmuus  $\pm 1$  wt – % on suoran LSC-menetelmän tarkkuuteen nähden hyvä, joka kertoo siitä, että pienillä pitoisuuksilla laboratorion sisäinen uusittavuus ja poikkeama olivat suhteellisen pieniä. Suurempien biohiilipitoisuuksienkin, 26,8 – 100 wt – %, laajennettu epävarmuus (3 %) on odotettua pienempi, ja riittää käyttötarkoituksen tarkkuudeksi. Virherajojen suuruutta havainnollistavassa kuvaajassa 9 on vasteen grammaa kohden suhteellistettu muutos konsentraation muuttuessa  $\frac{dpm_{näyte}}{m_{näyte}}$  lasketun pitoisuuden  $c_i$  funktiona (liitteen 2 ja 3 tuloksiin perustuen). Kuvaajaan on piirretty virherajoja havainnollistamaan virhepalkit, jotka kuvastavat virheen suuruutta lasketussa bio-osuuden tuloksessa.





KUVAAJA 9. Näytteen vasteen grammaa kohden  $\frac{\text{dpm}_{\text{näyte}}}{m_{\text{näyte}}}$  muutos näytteen las-  
ketun bio-osuuden  $c_i$  funktiona ja bio-osuuden virherajat

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Yleisenä johtopäätöksenä voidaan vetää, että menetelmä sopii uusiutuvan lentopolttoaineen määrän eli bio-osuuden mittaukseen. Se on lineaarinen ja normaalisti jakautunut alueella 2 – 100 wt – % biohiilen suhteena koko hiilen massasta. Menetelmän mittaustarkkuus, eli oikeellisuus ja toistettavuus, ovat tarpeeksi hyviä käyttötarkoitusta varten. Menetelmän ilmaisurajaksi *LOD* arvioitiin 0.5 wt – %, ja määrittäysrajaksi 1.8 wt – %. Mittaustulosten suhteellisen keskihajonnan muutoksesta biohiilipitoisuuden kasvaessa pääteltiin, että 26,8 wt – % pienemmät tulokset on hyvä ilmoittaa absoluuttisella virheellä, ja sitä suuremmat biohiilipitoisuudet suhteellisella virheen arvolla. SYKE:n MUKit-ohjelman avulla tehdyssä mittausepävarmuuden arvioinnissa todettiin, että biohiilipitoisuuksissa 2 – 26.8 wt – % laboratorion sisäinen uusittavuus on 0.25 wt – % ja laboratorion sisäinen poikkeama 0.24 wt – %, joista tuloksen laajennetuksi epävarmuudeksi saatiin  $\pm 1$  wt – %. Biohiilipitoisuuksille 26.8 – 100 wt – % laboratorion sisäiseksi uusittavuudeksi saatiin 0.64 %, sisäiseksi poikkeamaksi 1.17 % ja näin ollen tuloksien laajennetuksi epävarmuudeksi  $\pm 3$  %. Tulosten käsittelyn tärkeimmät kohdat ovat yhteenvetona taulukossa 10.

TAULUKKO 10. Tulosten yhteenveto

Aihealue	Tulos	Menetelmä
Lineaarisuus	Lineaarinen alueella 2 – 100 wt – % bio-osuutta	Regressiosuoran ja sen selityksasteen sekä residuaalikaavion tarkastelu
Toteamisraja <i>LOD</i>	0,5 wt – % bio-osuutta	Nollanäytteen tulosten vaihtelun avulla laskeminen
Määrittämisraja <i>LOQ</i>	1,8 wt – % bio-osuutta	Nollanäytteen tulosten vaihtelun avulla laskeminen
Raja absoluuttisen ja suhteellisen virheen ilmoitukseen	26,8 wt – % bio-osuutta	Kuvaajan, jossa lasketun bio-osuuden <i>RSD</i> :n muutos referenssiarvon mukaisen biogeenisen osuuden on funktiona, tarkastelu
Virhe alueella 2 – 26,8 wt – % bio-osuutta	$\pm 1$ wt – %	MUkit-laskenta
Virhe alueella 26,8 – 100 wt – % bio-osuutta	$\pm 3$ %	MUkit-laskenta

Tulosten tarkkuuteen voidaan olla tyytyväisiä käyttötarkoitukseen, eli uusiutuvan polttoaineen osuuden määrittämiseen, nähden, mutta kuvatuissa tuloksissa on epävarmuuksia, jotka eivät näy mittausdatassa. Ensinnäkin, validoinnin tuloksia käytetään menetelmän parametrien arvojen yleistyksinä, joka tarkoittaa, että tulokset pitäisivät teoriassa vastata äärettömän monen mittauksen keskiarvoja ja hajontoja. Tällainen yleistys ei ole mahdollista tämän työn rinnakkaisten määrällä. Rinnakkaisten määrän rajoituksena olivat kuitenkin laadunvalvontalaboratorion tarpeiden aiheuttamat rajoitteet, sekä toisaalta se, että menetelmä on jo validoitu samantyyppisille toisille polttoainematriiseille, joten tuloksille oli jo oletusarvot, joihin tämän työn tuloksia verrattiin.

Tämän työn tarkoitus oli validoinnin ja verifioinnin välimaastosta, jossa muokattiin jo käytössä olevaa mittaussuomenkielisiä matriisille sopivaksi, ja testattiin, tuleeko tällä matriisilla, vähäisen näytteenkäsittelyn kautta analysoitavalle näytteelle, häiriötä mittaustarkkuuteen. Lentopolttoaine kuitenkin matriisina soveltuu hyvin suoraan LSC-menetelmään, sillä siinä ei ole merkittäviä määriä vaimennusta aiheuttavia tekijöitä, kuten väriä tai energian siirtymistä fotoneiksi vaimentavia yhdisteitä. Tarkemmat arviot validoinnin parametreille saadaan vasta mittaustulosten kasvaessa, mutta yleisenä johtopäätöksenä nykyisestä datasta muiden polttoainematriisien dataan verrattuna voidaan todeta, että menetelmä toimii uusiutuvan lentopolttoaineen massaosuuden mittaukseen.

Tuloksissa täytyy ottaa myös huomioon, että kaavassa 5 käytetään tämän vuoden (2019)  $a_{hiili}$ -kerrointa. Kerrointa ei voida pitää realistisena näille mittauksille, sillä uusiutuvan polttoaineen raaka-aineet koostuvat todennäköisesti hieman vanhemmasta biomassasta, kuin tänä vuonna kuolleesta. Tämä voidaan myös nähdä referenssilaboratorioiden yli 100 pMC-arvoina. Yli 100% tulokset voitaisiin teoriassa korjata vaihtamalla vuosittaisen ilmakehän aktiivisuuden kerroin sellaiseksi, jolla saataisiin 100% tulos, mutta sitäkin ei voi varmuudella olettaa oikeaksi. Oikeissa mittauksissahan tämä ei myöskään onnistu, sillä näytteet ovat eri raaka-aineiden eristä valmistettuja. Koska uusiutuvan polttoaineen biomassan ikää ei voida määrittää bio-osuuden mittauksia varten, aina niin sanotusti väärän vakion käyttö luo tuloksiin epävarmuutta.

Tässä työssä nollanäytteen arvoina käytettiin fossiilisten näytteiden mittaustulosten sekä näytteen punnitustulosten keskiarvoa. Tuloksiin olisi tullut enemmän vaihtelua, jos nollan arvona olisi käytetty jokaisella mittauksella mitattua nollanäytteen tulosta. Usein mitattavan nollanäytteen hyöty on päivittäisen muutoksen eliminointi taustasäteilystä, esimerkiksi aurinkosoihdusta johtuva taustasäteilyn nousu (Taupier, 2019). Tästä hyödystä huolimatta keskiarvoa käytettiin muuttamasta syystä. Ensinnäkin, jo olemassa olevien menetelmien vanha mittaustulosten data on viitannut siihen, että nollan eli taustan vaihtelu ei aiheuta jo olemassa olevaa epävarmuutta, eli mittaustarkkuuden rajoitteita, suurempaa heittelyä tuloksiin. Nollan aiheuttama muutos näytteen laskettuun biohiilen tulokseen korreloi melkein suoraan sen dpm-tuloksen muutoksen kautta, sillä kertoimet ovat samat, ja näytteen massa pyritään punnitsemaan toistettavasti kahdeksaksi grammaksi

0.01 g tarkkuudella. Toiseksi, on epäselvää kuinka paljon taustasäteilyn vaihtelu todellisuudessa vaikuttaisi tulokseen, ja kuinka pitkäkestoinen taustasäteilyn vaikutus on. Kolmanneksi, tulosten laskenta perustuu tuikahdusten määrän minuutissa, ja koska fossiilisessa polttoaineessa ei pitäisi olla havaittavaa radiohiiltä, tuikahdusten määrä on hyvin pieni, ja näin ollen nollanäytteen tuloksessa on itsessään suuri epävarmuus, joka aiheuttaa sen tuloksen heittelyä. Neljäs syy on käytännöllinen; mittausaikaa varmistui yleensä vain näytteelle tai kahdelle kerrallaan, joten jos nolla olisi mitattu päivittäin, se olisi käytännössä pitänyt mitata jokaisen yksittäisen näytteen kanssa, ja näin rajallista mittausaikaa olisi viety todella paljon varsinaisilta bio-osuutta sisältäviltä näytteiltä. Validointityön ohella tehty tutkimus nollanäytteen vaihtelun vaikutuksesta tulokseen saattaa johtaa siihen, että nollanäytteiden päivittäisestä mittauksesta luovuttaisiin jatkossa myös laadunvalvonnan omien näytteiden kanssa, ja sen arvona käytettäisiin esimerkiksi 50 viimeisen tuloksen liukuvaa keskiarvoa.

## LÄHTEET

Aalto, J. 2017. Nestemäisen polttoaineen hiilen bio-osuusmääritysmenetelmän validointi bensinimatriisille nestetuikelaskurilla. Laboratorioalan koulutusohjelma. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

ASTM D6866-16. 2016. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. 1.6.2016. ASTM International, West Conshohocken, PA, Yhdysvallat. [www.astm.org](http://www.astm.org)

DIN 51637:2015-04. 2015. Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Gehaltes an Biostämmigen Kohlenwasserstoffen in Dieselkraftstoffen und Mitteldestillaten mittels Flüssigszintillationsmessung (“Liquid petroleum products — Determination of the bio-based hydrocarbon content in diesel fuels and middle distillates using liquid scintillation method”). Huhtikuu 2015. DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Genoud, G. n.d. Measurement of radiocarbon isotope <sup>14</sup>C helps to understand climate change. VTT MIKES. Tulostettu 8.10.2019. <https://www.mikes.fi/en/news/measurement-of-radiocarbon-isotope-14c>

Hua, Q., Barbetti, M. & Rakowski, A. Z. 2013. Atmospheric radiocarbon for the period 1950–2010. Radiocarbon 55 (4), 2059–2072. <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/16177/pdf>

Inkinen, P., Manninen, R. & Tuohi, J. 2002. Momentti 2: Insinöörifysiikka. 2. painos. Keuruu: Otava.

IRENA. 2017. Biofuels for aviation: Technology brief. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. Tulostettu 8.10.2019. [https://www.irena.org/documentdownloads/publications/irena\\_biofuels\\_for\\_aviation\\_2017.pdf](https://www.irena.org/documentdownloads/publications/irena_biofuels_for_aviation_2017.pdf)

Magnusson, B. ja Örnemark, U. (eds.). 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2. painos. ISBN 978-91-87461-59-0. Tulostettu 3.11.2019. [https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV\\_guide\\_2nd\\_ed\\_EN.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf)

Mewald, R. A. n.d. Cosmic Rays. Luettu 16.11.2019. [http://www.srl.caltech.edu/personnel/dick/cos\\_encyc.html](http://www.srl.caltech.edu/personnel/dick/cos_encyc.html)

Neste n.d.a Tietoa meistä: Juuremme. Tulostettu 19.12.2019. <https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meista/juuremme>

Neste. n.d.b Neste MY uusiutuva lentopolttoaine™ -tuotteen edut. Tulostettu 8.10.2019. <https://www.neste.com/fi/puhtaammat-ratkaisut/tuotteet/uusiutuvat-polttoaineet/neste-my-uusiutuva-lentopolttoaine/uusiutuvan-lentopolttoaineen-edut>

- Kemian metrologian opas. 2005. Metrologian neuvottelukunta, Kemian ja mikrobiologian jaosto, Kemian työryhmä. Helsinki. Tulostettu 15.10.2019. <https://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>
- Kessler, M. J. (eds.) 2015. Liquid Scintillation Analysis, Science and Technology. Perkin Elmer. Käyttäjäohje. Tulostettu 16.10.2019. [http://www.perkinelmer.co.jp/Portals/0/resource/products\\_ls/lc\\_cocktails/pdf/LSABooklet\\_012129\\_01.pdf](http://www.perkinelmer.co.jp/Portals/0/resource/products_ls/lc_cocktails/pdf/LSABooklet_012129_01.pdf)
- Klemola, S. 2002. Säteily ja sen havaitseminen. Säteilyn ilmaisimet. Helsinki: Säteilyturvakeskus. Tulostettu 3.11.2019. [https://www.stuk.fi/documents/12547/494524/kirja1\\_4.pdf/3f6c3115-afa3-4b1e-9fb6-8cba27fb2a1a](https://www.stuk.fi/documents/12547/494524/kirja1_4.pdf/3f6c3115-afa3-4b1e-9fb6-8cba27fb2a1a)
- Krištof, R. & Logar, J. K. 2017. Liquid Scintillation Spectrometry as a Tool of Biofuel Quantification. InTech. Tulostettu 14.10.2019. [https://www.researchgate.net/publication/312961793\\_Liquid\\_Scintillation\\_Spectrometry\\_as\\_a\\_Tool\\_of\\_Biofuel\\_Quantification](https://www.researchgate.net/publication/312961793_Liquid_Scintillation_Spectrometry_as_a_Tool_of_Biofuel_Quantification)
- Libby, W.F. 1972. Radiocarbon dating, memories and hopes. University of North Texas Libraries, UNT Libraries Government Documents Department. Luettu 8.10.2019 <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1023753/m1/1/>
- Palonen, V. 2008. Accelerator Mass Spectrometry and Bayesian Data Analysis. Helsingin yliopisto, University of Helsinki Report Series in Physics. <https://core.ac.uk/download/pdf/14918737.pdf>
- Perkin Elmer. n.d.a Liquid Scintillation Counting. Luettu 30.10.2019. <https://www.perkinelmer.com/fi/lab-products-and-services/application-support-knowledgebase/radiometric/liquid-scintillation-counting.html>
- Perkin Elmer. n.d.b Sample Preparation for LSC. Luettu 31.10.2019. <https://www.perkinelmer.com/fi/lab-products-and-services/application-support-knowledgebase/radiometric/sample-preparation.html>
- Pesonen, A. 2012. Characterization of chemical composition of fuel biofractions by different analytical techniques. Kemian tiedekunta. Helsingin yliopisto. Pro gradu-tutkielma.
- Pierson, H. O., Tonshoff, H. K. & Inasaki I. 1994. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes. Properties, Processing, and Applications. New York: Elsevier Science & Technology Books.
- Schimmel, M., Toop, G., Alberici, S. & Koper M. 2018. Determining the renewability of coprocessed fuels. Ecofys. Euroopan komission Energian osaston tiilaama raportti. [https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/co-processing\\_final\\_report\\_090418.pdf](https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/co-processing_final_report_090418.pdf)
- SFS-EN 16640:2017. 2017. Bio-based products. Bio-based carbon content. Determination of the bio-based carbon content using the radiocarbon method. 3.3.2017. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. SFS Verkkokauppa. <https://sales.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/530128.html.stx>

SFS-Opas 99. 2010. Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM). Perus- ja yleiskäsitteet sekä niihin liittyvät termit.

Stojković, I., Nikolov, J., Tomić, M., Mičić, R. & Todorović, N. 2017. Biogenic fraction determination in fuels – Optimal parameters survey. Fuel 191, 330-338.

Suomen ympäristökeskus SYKE. 2013. Mittausepävarmuusohjelma (MUKit). Helsinki. Ohjelma ladattavissa [https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu\\_ ja\\_ laboriopalvelut/Kalibrointipalvelut\\_ ja\\_ sopimuslaboratorio/MUKit\\_mittausepavar- muusohjelma](https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ ja_ laboriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ ja_ sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepavar- muusohjelma). Ohjelman testiversio 1.9.5.0, ladattu 3.10.2019.

Taupier, R. Global Technical Support Specialist. 2019. TriCarb Technical Support. Sähköpostiviesti. [LASSHL.RDtechsupport@perkinelmer.com](mailto:LASSHL.RDtechsupport@perkinelmer.com). Tulostettu 2.11.2019.

Taylor, RE, Bar-Yosef, O & Renfrew, C. 2014. Radiocarbon dating: an archaeological perspective. Toinen painos. Walnut Creek, California: Left Coast Press, Inc.

Thomson, J. 2014. Use and Preparation of Quench Curves in Liquid Scintillation Counting. Perkin Elmer. Käyttäjähöje. Tulostettu 30.10.2019. [https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-167821APP\\_Use-and-Preparation-of-Quench-Curves-in-Liquid-Scintillation-Counting.pdf](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-167821APP_Use-and-Preparation-of-Quench-Curves-in-Liquid-Scintillation-Counting.pdf)

Tilastokeskus. n.d. Käsitteet. Uusiutuvat energialähteet. Tulostettu 4.10.2019. [https://www.stat.fi/meta/kas/uusiutuvat\\_ener.html](https://www.stat.fi/meta/kas/uusiutuvat_ener.html)

Vaarma, M. 2019. Laboratorion laatu ja tilastolliset menetelmät. Päivitetty 14.3.2019. Laboratorion laatu ja tilastolliset menetelmät-opintojakson pdf-oppimateriaali. Tampereen ammattikorkeakoulu.

Vartiainen, E. 2003. Säteily ympäristössä. Kosminen säteily. Helsinki: Säteilyturvakeskus. Tulostettu 3.11.2019. [https://www.stuk.fi/documents/12547/494524/kirja2\\_2.pdf/261fa11c-d045-40cf-ac17-df3705a2b8b7](https://www.stuk.fi/documents/12547/494524/kirja2_2.pdf/261fa11c-d045-40cf-ac17-df3705a2b8b7)



## LIITTEET

### Liite 1. Näytteiden valmistuksen punnitustulokset

Taulukoissa 1 ja 2 on lineaarisuuden ja pienten pitoisuuksien standardien valmistuksen punnitustulokset, eli fossiilisen polttoaineen punnitustulos  $m_F$  ja uusiutuvan polttoaineen punnitustulos  $m_{RJF}$ , valmistetun standardin kokonaismassa  $m_{kok}$  sekä niistä lasketut uusiutuvan polttoaineen määrät massaprosentteina  $m$ . Taulukoista on jätetty pois kokonaan fossiilinen näyte, eli 0 wt – %, sekä täysin uusiutuvan polttoaineen näyte, 100 wt – %.

TAULUKKO 1. Lineaarisuuden standardien valmistuksen punnitustulokset

$m_F$	$m_{RJF}$	$m_{kok}$	$m$
g	g	g	wt – %
608,8	30,3	639,1	4,74
492,0	48,9	540,9	9,04
444,2	110,5	554,7	19,92
321,3	137,7	459,0	30,00
321,6	321,2	642,8	49,97
149,3	447,0	596,3	74,96

TAULUKKO 2. Pienten pitoisuuksien standardien valmistuksen punnitustulokset

$m_F$	$m_{RJF}$	$m_{kok}$	$m$
g	g	g	wt – %
99.7572	0.2645	100.0217	0.264442616
99.5091	0.5087	100.0178	0.5086094675
99.0018	1.0217	100.0235	1.021459957
626.8	12.9	639.7	2.016570267
97.0218	3.0178	100.0396	3.016605424

## Liite 2. Lineaarisuuden mittaustulokset

1(3)

$$c_i = \frac{\frac{\text{dpm}_{\text{näyte}}}{m_{\text{näyte}}} - \frac{\text{dpm}_{\text{nolla}}}{m_{\text{nolla}}}}{x_{\text{hiili}} \cdot a_{\text{hiili}}},$$

jossa  $\text{dpm}_{\text{nolla}} = 3.483333333 \text{ dpm}$  ( $m = 0 \text{ wt} - \%$ -näytteiden  $\text{dpm}_{\text{näyte}}$ -keskiarvo),  $m_{\text{nolla}} = 8.010516667 \text{ g}$  ( $m = 0 \text{ wt} - \%$ -näytteiden  $m_{\text{näyte}}$ -keskiarvo),  $x_{\text{hiili}} = \frac{84,58}{100}$  ja  $a_{\text{hiili}} = 13,56 \text{ dpm/g}$ .

Taulukossa 1  $m$  on punnituksista laskettu uusiutuvan polttoaineen osuus (liitteen 1 taulukosta 1),  $\text{dpm}_{\text{näyte}}$  on näytteen mitattu tulos,  $m_{\text{näyte}}$  on näytteen punnitustulos ennen tuikekoktaliin sekoittamista, ja  $c_i$  on kaavasta laskettu näytteen biogeeninen osuus, eli radiohiilen osuus koko hiilen määrästä.

TAULUKKO 1. Lineaarisuuden näytteiden mittaustulokset

$m$ wt – %	$\text{dpm}_{\text{näyte}}$ dpm	$m_{\text{näyte}}$ g	$c_i$ wt – %
0	3.52	8.0141	0.038197048
0	3.64	8.0141	0.168753734
0	3.62	8.0305	0.138951108
0	3.49	8.017	0.004184374
0	3.4	8.017	-0.093697721
0	3.49	8.0145	0.005368369
0	3.7	8.0072	0.237500947
0	3.17	7.9959	-0.334743079
0	3.34	7.9991	-0.150823788
0	3.45	8.0087	-0.035430156
0	3.24	8.0014	-0.260840213
0	3.74	8.0067	0.281311664
4.741	8.16	8.0123	5.088383367
4.741	8.3	8.0048	5.249196329

2(3)

$m$ wt – %	$dpm_{näyte}$ dpm	$m_{näyte}$ g	$c_i$ wt – %
4.741	7.83	8.0184	4.722789669
4.741	7.74	8.0064	4.637539158
4.741	7.69	8.0468	4.541042691
4.741	8.11	8.0064	5.040476085
4.741	8.26	8.0014	5.209449969
4.741	7.88	7.9979	4.799121982
4.741	7.98	7.9999	4.905964665
9.041	12.08	7.9984	9.377038389
9.041	12.18	8.0066	9.47245095
9.041	11.84	8.0023	9.109122184
9.041	11.78	8.0062	9.037495262
9.041	11.86	8.0062	9.124618936
19.921	22.9	8.0085	21.14052357
19.921	22.01	7.9931	20.21771968
19.921	21.74	8.0096	19.87434251
19.921	22.49	8.0016	20.71525759
19.921	21.9	8.0092	20.04970652
30.000	30.89	8.0095	29.83530261
30.000	31.97	8.0042	31.03403214
30.000	31.2	8.0003	30.21182516
30.000	31.25	8.0088	30.23017098
30.000	31.07	8.0074	30.04012037
49.969	48.96	8.0042	49.54154573
49.969	49.04	8.0042	49.62869117
49.969	49.48	8.0051	50.10193128
49.969	50.04	8.002	50.73299557
49.969	49.82	7.996	50.53401364
74.962	72.12	8.0079	74.73385274
74.962	72.18	8.0079	74.79918163
74.962	72.26	8.0293	74.67659182
74.962	73.02	8.0091	75.70187376

3(3)

$m$ wt – %	$dpm_{näyte}$ dpm	$m_{näyte}$ g	$c_i$ wt – %
74.962	72.92	7.9946	75.73699015
74.962	73.23	8.0091	75.9304906
74.962	72.39	7.997	75.1352643
74.962	72.41	8.0064	75.0643799
74.962	72.17	8.0003	74.86294145
100	96.46	8.0075	101.2408498
100	95.47	8.0134	100.0863312
100	95.46	8.0032	100.2078279
100	95.53	8.013	100.156804
100	94.86	8.0009	99.58386393

## Liite 3. Pienten pitoisuuksien mittaustulokset

1(2)

$$c_i = \frac{\frac{\text{dpm}_{\text{näyte}}}{m_{\text{näyte}}} - \frac{\text{dpm}_{\text{nolla}}}{m_{\text{nolla}}}}{x_{\text{hiili}} \cdot a_{\text{hiili}}},$$

jossa  $\text{dpm}_{\text{nolla}} = 3.483333333 \text{ dpm}$  ( $m = 0 \text{ wt} - \%$ -näytteiden  $\text{dpm}_{\text{näyte}}$ -keskiarvo),  $m_{\text{nolla}} = 8.010516667 \text{ g}$  ( $m = 0 \text{ wt} - \%$ -näytteiden  $m_{\text{näyte}}$ -keskiarvo),  $x_{\text{hiili}} = \frac{84,58}{100}$  ja  $a_{\text{hiili}} = 13,56 \text{ dpm/g}$ .

Taulukossa 1  $m$  on punnituksista laskettu uusiutuvan polttoaineen osuus (liitteen 1 taulukosta 2),  $\text{dpm}_{\text{näyte}}$  on näytteen mitattu tulos,  $m_{\text{näyte}}$  on näytteen punnitustulos ennen tuikekottailiin sekoittamista, ja  $c_i$  on kaavasta laskettu näytteen biogeeninen osuus, eli radiohiilen osuus koko hiilen määrästä.

TAULUKKO 1. Pienten bio-osuuspitoisuuksien näytteiden mittaustulokset

$m$	$\text{dpm}_{\text{näyte}}$	$m_{\text{näyte}}$	$c_i$
wt – %	dpm	g	wt – %
0.264442616	3.98	7.9993	0.546675787
0.264442616	3.73	8.0049	0.27133525
0.264442616	3.91	8.0001	0.469950636
0.508609468	4.04	7.9972	0.61323124
0.508609468	4.11	8.0117	0.681440266
0.508609468	4.24	8.004	0.827358171
1.021459957	4.7	8.0013	1.330184686
1.021459957	4.37	8.0156	0.962083853
1.021459957	4.24	7.9991	0.830187519
1.021459957	4.42	8.0031	1.023981786
1.021459957	4.52	8.0053	1.131575251
2.016570267	5.32	8.0082	2.000811631
2.016570267	5.28	8.0062	1.958696742
2.016570267	5.49	8.0056	2.187844487
2.016570267	5.49	8.0101	2.184485366
2.016570267	5.43	8.0072	2.121315105

$m$	$dpm_{näyte}$	$m_{näyte}$	$c_i$
wt – %	dpm	g	wt – %
3.016605424	6.13	8.0042	2.886053866
3.016605424	6.39	8.0064	3.167363884
3.016605424	6.28	8.0039	3.049707982
3.016605424	6.03	8.0055	2.776055399
3.016605424	6.22	8.0072	2.98155394

## Liite 4. Yhteenvetotaulukot liitteiden 2 ja 3 mittaustuloksista

1(2)

Taulukossa 1 on liitteen 2 ja taulukossa 2 liitteen 3 keskiarvot ja keskihajonnat.  $S$  on standardinäytteen pyöristetty tulos massaprosentteina,  $m$  kyseisen standardinäytteen punnittu uusiutuvan polttoaineen osuus massaprosentteina (liitteen 1 taulukoista 1 ja 2),  $dpm_{näyte}$  on kyseisen konsentraation näytteiden dpm-tuloksien keskiarvo (liitteen 2 ja 3 taulukoiden arvoista),  $m_{näyte}$  on näytteiden punnitujen massojen keskiarvo grammoina ennen tuikekoktailiin sekoittamista (liitteen 2 ja 3 taulukoiden arvoista),  $\bar{x}$  on tuloksesta lasketun uusiutuvan polttoaineen pitoisuuden keskiarvo massaprosentteina (liitteen 2 ja 3 taulukoiden tuloksista) ja  $s$  on tuloksesta laskettujen pitoisuuksien keskihajonta.

TAULUKKO 1. Lineaarisuuden mittausten tulosten keskiarvot ja bio-osuuden keskihajonta

$S$	$m$	$dpm_{näyte}$	$m_{näyte}$	$\bar{x}$	$s$
wt – %	wt – %	dpm	g	wt – %	
0	0	3.48	8.0105	0.00	0.19
5	4.74	7.99	8.0105	4.91	0.25
10	9.04	11.95	8.0039	9.22	0.19
20	19.92	22.21	8.0044	20.40	0.52
30	30.00	31.28	8.0060	30.27	0.46
50	49.97	49.47	8.0023	50.11	0.53
75	74.96	72.52	8.0068	75.18	0.48
100	100	95.56	8.0076	100.26	0.60

TAULUKKO 2. Määritysrajan mittausten tulosten keskiarvot  
ja bio-osuuden keskihajonta

$S$	$m$	$dpm_{näyte}$	$m_{näyte}$	$\bar{x}$	$s$
wt – %	wt – %	dpm	g	wt – %	
0.25	0.26	3.87	8.0014	0.43	0.14
0.50	0.51	4.13	8.0043	0.71	0.11
1.00	1.02	4.45	8.0049	1.06	0.19
2.00	2.02	5.40	8.0075	2.09	0.11
3.00	3.02	6.21	8.0054	2.97	0.15



## Liite 5. AMS-laboratorioiden tulokset

Tuloksista lasketaan biogeeninen osuus painoprosentteina kaavalla

$$\text{wt} - \% = \frac{\text{pMC}}{a_{\text{hiili}}} \cdot 100\% ,$$

mutta koska vuoden 2019  $a_{\text{hiili}} = 100$ , tänä vuonna  $\text{pMC} = \text{wt} - \%$ .

Taulukossa 1  $m$  on punnituksista laskettu uusiutuvan polttoaineen osuus, ja HY AMS tarkoittaa Helsingin yliopiston AMS-laboratoriota.

TAULUKKO 1. AMS-laboratorioiden tulokset

$m$	HY AMS	HY AMS, epä- varmuus	Beta Analytic AMS	Beta Analytic AMS, epä- varmuus	AMS averages $c_{ref_i}$	AMS error averages $u(c_{ref_i})$
wt – %	pMC	pMC	pMC	pMC	pMC	pMC
0.00	0.12	0.09	<0.44	NA	0.12	0.09
2.02	2.08	0.11	1.78	0.03	1.93	0.07
4.74	4.84	0.11	4.64	0.05	4.74	0.08
9.04	9.25	0.11	9.15	0.07	9.2	0.09
19.92	19.91	0.13	20.12	0.08	20.015	0.105
30.00	30.21	0.15	30.06	0.12	30.135	0.135
49.97	50.41	0.19	50.62	0.16	50.515	0.175
74.96	76.12	0.23	75.95	0.17	76.035	0.2
100.00	101.94	0.26	102.21	0.29	102.075	0.275

## Liite 6. MUKit-raportti 2-26,8 wt-% tuloksille

1(2)

Nordtest Report

Page 1 of 2

## MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	RJF 2-26,8	1/19/2020																																																		
1	Specify Measurand	Analyte measured: C14 Concentration range: 2 - 26.8 wt-% Matrix: Jet fuel Analysis method: LSC																																																			
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$  Control sample that covers all the steps in the analytical process	<b>Control samples:</b> Number of control samples: 9 Average concentration: 4.910440 wt-% Standard deviation, $s_{RW}$ : 0.25 wt-%  $u(R_w) = s_{RW} = 0.25$ wt-%																																																			
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<b>Method and laboratory bias from certified reference material:</b> Different certified reference materials count, $N$ : 4 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, <math>c_{ref i}</math></td> <td>1.93 wt-%</td> <td>4.74 wt-%</td> <td>9.2 wt-%</td> <td>20.015 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref i})</math></td> <td>0.07 wt-%</td> <td>0.08 wt-%</td> <td>0.09 wt-%</td> <td>0.11 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, <math>c_i</math></td> <td>2.090631 wt-%</td> <td>4.910440 wt-%</td> <td>9.224145 wt-%</td> <td>20.399510 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, <math>s_{bias}</math></td> <td>0.11 wt-%</td> <td>0.25 wt-%</td> <td>0.19 wt-%</td> <td>0.52 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, <math>n_i</math></td> <td>5</td> <td>9</td> <td>5</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td><math>bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%</math></td> <td>0.16 wt-%</td> <td>0.17 wt-%</td> <td>0.02 wt-%</td> <td>0.38 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} = 0.09 \text{ wt-%}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0.23 \text{ wt-%}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0.24 \text{ wt-%}$		i	1	2	3	4	Certified concentration, $c_{ref i}$	1.93 wt-%	4.74 wt-%	9.2 wt-%	20.015 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0.07 wt-%	0.08 wt-%	0.09 wt-%	0.11 wt-%	Measured concentration, $c_i$	2.090631 wt-%	4.910440 wt-%	9.224145 wt-%	20.399510 wt-%	Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	0.11 wt-%	0.25 wt-%	0.19 wt-%	0.52 wt-%	Number of Measurements, $n_i$	5	9	5	5	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	0.16 wt-%	0.17 wt-%	0.02 wt-%	0.38 wt-%	Period of measurements	-	-	-	-	Matrix					Additional information				
i	1	2	3	4																																																	
Certified concentration, $c_{ref i}$	1.93 wt-%	4.74 wt-%	9.2 wt-%	20.015 wt-%																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0.07 wt-%	0.08 wt-%	0.09 wt-%	0.11 wt-%																																																	
Measured concentration, $c_i$	2.090631 wt-%	4.910440 wt-%	9.224145 wt-%	20.399510 wt-%																																																	
Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	0.11 wt-%	0.25 wt-%	0.19 wt-%	0.52 wt-%																																																	
Number of Measurements, $n_i$	5	9	5	5																																																	
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	0.16 wt-%	0.17 wt-%	0.02 wt-%	0.38 wt-%																																																	
Period of measurements	-	-	-	-																																																	
Matrix																																																					
Additional information																																																					
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0.25$ wt-% $u(bias) = 0.24$ wt-%																																																			

<b>5</b>	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 0.35 \text{ wt-}\%$
<b>6</b>	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 1 \text{ wt-}\%$

## Liite 7. MUKit-raportti 26,8-100 wt-% tuloksille

1(2)

Nordtest Report

Page 1 of 2

## MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	RJF 26,8-100	11/14/2019																																																		
1	Specify Measurand	Analyte measured: C14 Concentration range: 26.8 - 100 wt-% Matrix: Jet fuel Analysis method: LSC																																																			
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$  Control sample that covers all the steps in the analytical process	<b>Control samples:</b> Number of control samples: 9 Average concentration: 75.182396 wt-% Standard deviation, $s_{RW}$ : 0.64 %  $u(R_w) = s_{RW} = 0.64 \%$																																																			
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<b>Method and laboratory bias from certified reference material:</b> Different certified reference materials count, $N$ : 4 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, <math>c_{ref i}</math></td> <td>30.135 wt-%</td> <td>50.515 wt-%</td> <td>76.035 wt-%</td> <td>102.075 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref i})</math></td> <td>0.14 %</td> <td>0.18 %</td> <td>0.20 %</td> <td>0.28 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, <math>c_i</math></td> <td>30.270290 wt-%</td> <td>50.107835 wt-%</td> <td>75.182396 wt-%</td> <td>100.255135 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, <math>s_{bias}</math></td> <td>1.51 %</td> <td>1.06 %</td> <td>0.64 %</td> <td>0.60 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, <math>n_i</math></td> <td>5</td> <td>5</td> <td>9</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td><math>bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%</math></td> <td>0.45 %</td> <td>-0.81 %</td> <td>-1.12 %</td> <td>-1.78 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} = 0.20 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 1.15 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 1.17 \%$		i	1	2	3	4	Certified concentration, $c_{ref i}$	30.135 wt-%	50.515 wt-%	76.035 wt-%	102.075 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0.14 %	0.18 %	0.20 %	0.28 %	Measured concentration, $c_i$	30.270290 wt-%	50.107835 wt-%	75.182396 wt-%	100.255135 wt-%	Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	1.51 %	1.06 %	0.64 %	0.60 %	Number of Measurements, $n_i$	5	5	9	5	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	0.45 %	-0.81 %	-1.12 %	-1.78 %	Period of measurements	-	-	-	-	Matrix					Additional information				
i	1	2	3	4																																																	
Certified concentration, $c_{ref i}$	30.135 wt-%	50.515 wt-%	76.035 wt-%	102.075 wt-%																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0.14 %	0.18 %	0.20 %	0.28 %																																																	
Measured concentration, $c_i$	30.270290 wt-%	50.107835 wt-%	75.182396 wt-%	100.255135 wt-%																																																	
Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	1.51 %	1.06 %	0.64 %	0.60 %																																																	
Number of Measurements, $n_i$	5	5	9	5																																																	
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	0.45 %	-0.81 %	-1.12 %	-1.78 %																																																	
Period of measurements	-	-	-	-																																																	
Matrix																																																					
Additional information																																																					

<b>4</b>	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0.64 \%$ $u(bias) = 1.17 \%$
<b>5</b>	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 1.33 \%$
<b>6</b>	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 3 \%$