



Tamara Hadhood

# Keskitisleiden ja lentopolttoaineiden ryhmäanalyysin validointi käyttäen GCxGC-FID-tekniikkaa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

20.10.2021

## Tiivistelmä

Tekijä:	Tamara Hadhood
Otsikko:	Keskitysleiden ja lentopolttoaineiden ryhmäanalyysin validointi käyttäen GCxGC-FID-tekniikkaa
Sivumäärä:	36 sivua + 3 liitettä
Aika:	20.10.2021
Tutkinto:	Opinnäytetyö (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Laboratorioanalytiikka
Ammatillinen pääaine:	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat:	Vanhempi tutkija Anne Ruonakangas Lehtori Mia Ruismäki

---

Tämä opinnäytetyö tehtiin Neste Oyj:n tutkimus- ja kehityslaboratoriossa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida keskitysleiden ja lentopolttoaineiden ryhmäanalyysi GCxGC-FID-laitteistolla. Validoitava menetelmä oli Nesteen sisäinen menetelmä, joka on kehitetty 2018. Menetelmän tarkoitus oli erotella keskitysleiden hiilivedyt ryhmittäin niiden hiililuvun mukaan hiililukualueella C6–C28 sekä lämpötila-alueella 36–435 °C. Tutkittavina näytteinä käytettiin dieselpolttoainetta, lentopolttoainetta, uusiutuvaa lentopolttoainetta SAF (sustainable aviation fuel), referenssinäytettä sekä itse valmistettuja referenssinäytettä. Yhdisteinä käytettiin n-dekaania, n-pentadekaania, C2-naftaleenia, heksyyli sykloheksaania, tolueenia, naftaleenia, dekaliniä (cis & trans) ja metyylioktadekanoaattia. Validoinnissa tarkasteltiin n-parafiini-, i-parafiini-, nafteeni-, aromaatti- ja FAME-ryhmiä.

Validoinnissa tutkittiin menetelmän toteamis- ja määrittämissä rajoja, mittausaluetta ja lineaarisuutta, toistettavuutta ja uusittavuutta, selektiivisyyttä, oikeellisuutta ja mittausepävarmuutta. Määrittämissä rajoiksi saatiin parafiineille 24 ppm, nafteeneille 15 ppm ja aromaateille 6 ppm. Lineaarisuus oli hyväksyttävä ja todettiin, että menetelmä on hyvin selektiivinen. Yhdisteryhmien laajennettu mittausepävarmuus oli noin 14–35 % 95 %:n luotamustasolla.

Avainsanat: hiilivedyt, GCxGC, kaasukromatografia, keskitysle

## Abstract

Author: Tamara Hadhood  
Title: Validation of group type analysis of middle distillates and jet fuels by GCxGC-FID  
Number of Pages: 36 pages + 3 appendices  
Date: 20 October 2021

Degree: Bachelor of laboratory Sciences  
Degree Programme: Laboratory Sciences  
Instructors: Anne Ruonakangas, Senior Researcher  
Mia Ruismäki, Principal Lecturer

---

This thesis was carried out at Neste Oy Research and development laboratory. The aim of this study is to validate group type analysis of middle distillates and jet fuels by GCxGC-FID technique. The Validated method was developed by Neste 2018. The purpose of this study is to differentiate the hydrocarbons of middle distillates by groups according to their carbon number and in carbon number range C<sub>6</sub>–C<sub>28</sub> and in temperature range 36–435 °C. The tested samples were renewable diesel, SAF (sustainable aviation fuel), fossil middle distillates and jet fuels and model compounds were n-decan, n-pentadecane, decalin (cis & trans), hexyl-cyclohexane, toluene, naphthalene, C<sub>2</sub>-naphthalene, and methyl octadecanoate. In validation we checked n-paraffins, iso-paraffins, naphthenes, aromatics and FAMEs compound groups.

Validation parameters were method working range and linearity, limit of detection and limit of quantification, selectivity, repeatability, reproducibility, Bias, and measurement uncertainty.

The limit of quantification for paraffins were 24 ppm, for naphthenes were 15 ppm, and 6 ppm for aromatics. The linearity was good, and the method was selective. The measurement uncertainty was slightly high because the control samples values were either low or high. The concentration of the control samples was not taken evenly over the entire measurement range.

Keywords: Gas chromatography, GCxGC, FID

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	1
2.1	Raakaöljy ja sen jalostus	2
2.2	Keskitiselet	3
2.2.1	Parafiinit	4
2.2.2	Nafteenit	4
2.2.3	Aromaatit	4
2.2.4	FAME	5
3	Kromatografia	5
3.1	Kaasukromatografia GC	5
3.2	Monivaiheinen kromatografia	8
3.3	GCxGC	9
4	Työn toteutus	11
4.1	Analyysimenetelmä	11
4.2	Laitteet, välineet ja reagenssit	12
4.2.1	Laitteisto	12
4.2.2	Välineet	14
4.2.3	Reagenssit	14
4.3	Liuosten valmistaminen	15
4.3.1	Näytteet	15
4.3.2	Mallinäytteet	16
5	Validointi	16
5.1	Toteamis- ja määritysraja	17
5.2	Mittausalue ja lineaarisuus	19
5.3	Toistattavuus ja uusittavuus	21
5.4	Oikeellisuus	23
5.5	Selektiivisyys	24

5.6 Mittausepävarmuus	32
6 Yhteenveto	33
Lähteet	35

Liite1. Rinnakkaisnäytteiden tulokset

Liite 2. Lineaarisuuden tulokset

Liite 3. MuKit-ohjelman tulokset

## Lyhenteet

GC: *Gas Chromatography*. Kaasukromatografia.

GCxGC: Laaja kaksivaiheinen kaasukromatografia.

FID: Flame Ionization Detector, Liekki-ionisaatiodektektori.

FAME: Fatty Acid Methyl Ester. Rasvahappometyyliesteri. Biodiesel

LOD: Limit of Detection. Toteamisraja.

LOQ: Limit of Quantification. Määritysraja.

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö suoritettiin Neste Oyj:n tutkimus- ja kehityslaboratoriossa. Opinnäytetyössä validointiin keskitisleiden ja lentopolttoaineiden ryhmäanalyysit GCxGC-FID-laitteella. Menetelmän tarkoitus oli erotella keskitisleiden hiilivedyt ryhmittäin niiden hiililuvun ja massaluvun mukaan hiililukualueella C6-C28. Tutkittuja ryhmiä olivat n-parafiinit, i-parafiinit, nafteenit, aromaattit ja FAME. Tutkimuksessa käytetyt näytteet olivat dieselpolttoaine, lentopolttoaine, uusiutuva lentopolttoaine SAF (sustainable aviation fuel), referenssinäyte sekä kaksi itse valmistettua referenssinäytettä.

Keskitisleiden ryhmittely ja saadun datan käsittely tapahtuu GC-image-ohjelmistolla, joka sisältää manuaalisesti luotuja hiilivetyalueita. Alueet voidaan nimetä halutulla tavalla ja voidaan määrittää käsin millaiset hiilivetyjen yhdisteryhmät kiinnostavat halutuista näytteistä.

Yhdisteiksi valittiin n-dekaani, n-pentadekaani, heksyyli sykloheksaani, tolueeni, naftaleeni, C2-naftaleeni, dekaliini (cis & trans) ja metyylioktadekanoaatti. Validoinnissa tutkittiin menetelmän toteutamis- ja määrittämissä rajoja, mittausalue ja lineaarisuus, laboratorion sisäinen uusittavuus, oikeellisuus ja mittausepävarmuus. Tulokset esitetään massaprosentteina m-%.

## 2 Teoria

Teoriaosuudessa käsitellään raakaöljyn ja sen jalostus, keskitisleet ja ryhmäanalyysit, kaasukromatografian (yksi- ja kaksivaiheinen) periaatteet, analyysimenetelmän ja laitteiston periaatteet ja lopuksi käsitellään validointiparametrit ja saadut tulokset.

## 2.1 Raakaöljy ja sen jalostus

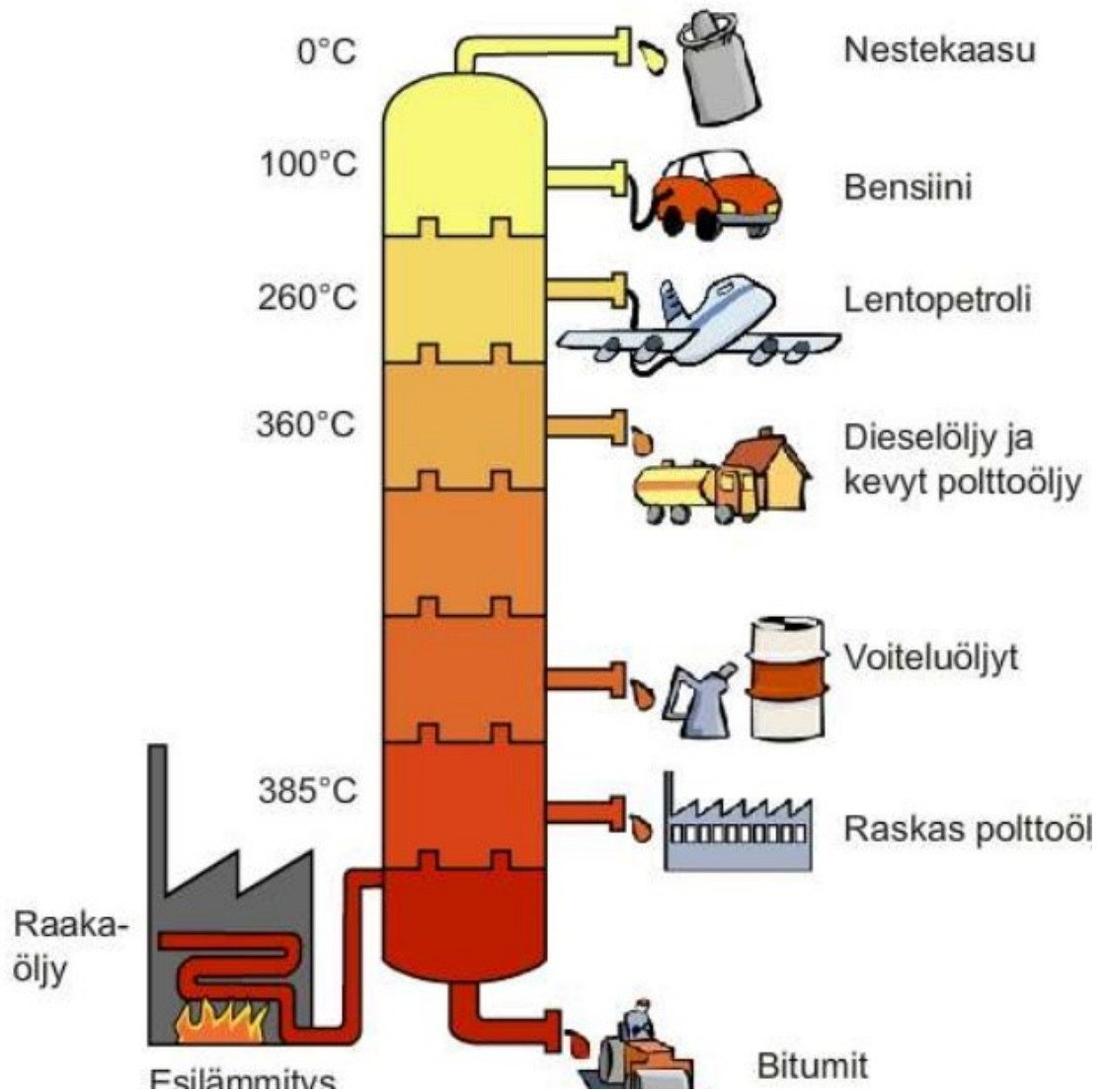
Raakaöljy eli maaöljy on hiilivetyseos muodostunut maaperässä kasveista ja meren eliöistä, joka on muuttunut ajan mukaan nestemäiseksi ja kaasuksi kuumuuden ja paineen vaikutuksessa. Raakaöljy on polttoaineiden tärkein lähtöraaka-aine, joka koostuu pääosin parafiineista, nafteeneista, ja aromaattisista hiilivety yhdisteistä ja sisältää myös muita pieniä määriä alkuaineita (epäpuhtauksia) kuten rikkiä, typpeä, happea ja muita metalleja. Raakaöljy sisältää myös vettä, suolaa, ja sedimenttejä, jotka tulevat öljykentästä. Nämä epäpuhtaudet vaikuttavat raakaöljyn laatuun, vaikka niiden määrä on niin pieni.

Raakaöljyn jalostuksessa valmistetaan korkealaatuisia polttoaineita kuten bensiiniä, dieseliä ja kerosiinia. Petrokemiallisessa prosessissa ensimmäinen vaihe on suolan poisto, koska suola on haitallinen aine ja muodostaa happoja, jotka aiheuttavat ongelmia ja syövyttävät laitteistoja. Sitten puhdistetaan raakaöljy muista epäpuhtauksista kuten vedestä ja hiekasta.

Suolan puhdistusprosessi tapahtuu lämmittämällä öljy 120–130 °C:seen ja lisätään voimakkaasti tietty määrä vettä, joka liuottaa suolat pois. Tällöin korkeajännitteen sähkökentän vaikutuksessa ohjataan pienet pisarat yhtyvät suuremmiksi ja painuvat astian pohjalle. Myös monet erilaiset epäpuhtaudet kulkeutuvat pohjalle veden mukana ja ohjataan jäteveden käsittelyyn.

Suolan puhdistusvaiheen jälkeen saadaan hiilivety yhdisteet erilleen jakotislauksella. Raakaöljy lämmitetään putkiuunissa 350–370 °C:seen, jolloin suurin osa öljystä höyrystyy, ja kuumennettu öljy ohjataan tislaukseen, jossa on eri jäähdytystasojia (20–400 °C) niin kuin esitetty kuvassa 1. Tornin kuumasta alueesta saadaan pohjaöljy, josta voidaan tehdä bitumia ja asfalttia. Tornin välisosasta saadaan bensiini, lentopolttoöljy, diesel ja kevytpolttoöljy. Huipusta kylmimmästä osasta saadaan kaasumaiset aineet kuten nestekaasu. [1, s. 70–72.]





Kuva 1. Raakaöljyn lämmitysuuni ja tislaukolonni. [2]

## 2.2 Keskitisleet

Keskitisleitä ovat petrolit, dieselöljyt ja kevytpolttoöljyt, jotka saadaan tislaukolonnin keskivaiheilta kiehumispistealueella 10–360 °C. Nämä jakeet tislataan laatuominaisuuksien mukaan esimerkiksi, kesä- ja talvilaadut. Keskitisleet ovat kirkkaita värittömiä helposti syttyviä nestettä. Hiiliatomien määrä keskitisleessä on noin 10–20 hiiliatomia ja tiheys on 0,86 kg/l 15 °C. [3, s.71; 7.]

### 2.2.1 Parafiinit

Parafiinit, (parum affinis= vähän kemiallista taipumusta) joita kutsutaan myös alkaaniksi ovat hiilivetyjä, joiden molekyylikaava on ( $C_n H_{n+1}$ ). Parafiinit ovat tyydyttyneitä yhdisteitä eli lineaarisia suoraketjuisia hiilivety-yhdisteitä esimerkiksi dekaani  $C_{10}H_{22}$ . Parafiinit ovat kirkkaita ja hajuttomia yhdisteitä eivätkä ne liukenee veteen, mutta liukenevat eetteriin, bentseeniin ja estereihin, ja sulamispiste on 40–70 °C. Parafiinit ovat reagoimatonta, mutta niitä voidaan polttaa, sen vuoksi ovat polttoaineiden suurin koostumus.

Tässä työssä parafiinit jaettiin n-parafiineihin eli suoraketjuisiin alkaaneihin, ja i-parafiineihin (isoparafiineihin) eli haaroittuneisiin alkaaneihin. [4, s.48–53.]

### 2.2.2 Nafteenit

Nafteenit eli sykloalkaanit ovat tyydyttyneitä rengasmaisia yhdisteitä. Nafteenit esiintyvät yhden tai useampi rengasrakenneita ja muodostuvat yksinkertaisella kovalenttisilla sidoksilla ( $C_n H_{2n}$ ). Esimerkiksi syklopentaani ja sykloheksaani ja keskitislesissä esiintyy yleisimmin yksi-kolmerenkaisia yhdisteitä (mono-, di-, trinafteenit). [4, s.60–62.]

### 2.2.3 Aromaatit

Aromaatit eli aromaattiset yhdisteet on löydetty 170 vuotta sitten. Hyvän tuoksun vuoksi niitä on kutsuttu aromaattisiksi. Tunnettuja aromaattisia yhdisteitä ovat bentseeni, kanelialdehydi ja bentsaldehydi. Ne ovat stabiileja, sykliisiä, ja tyydyttymättömiä hiilivety-yhdisteitä, jotka sisältävät hiili-hiili kaksoissidoksia ja bentseenimolekyyliä esimerkiksi tolueeni ja naftaleeni. Maaöljy sisältää runsaasti aromaattisia hiilivetyjä ja niiden määrä lisääntyy öljynjalostuksessa. Yleisimmät

aromaatit yhdisteet ovat bentseenit ja sen johdannaiset, joihin on liitetty suuremmat alkyyliryhmät. [4, s.70.]

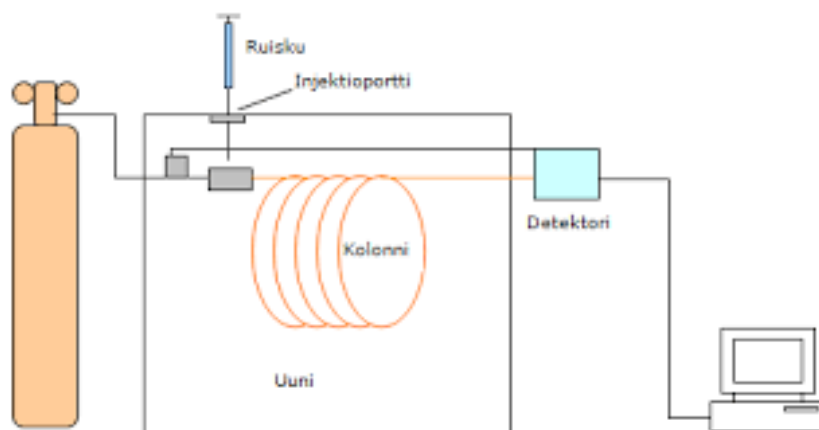
#### 2.2.4 FAME

FAME (Fatty Acid Methyl Ester) rasvahappometyyliesteri eli biodiesel on jalostettu erilaisesta biomassosta. Biodiesel on Euroopan yleisin biopolttoaine. [4, s.91.]

### 3 Kromatografia

#### 3.1 Kaasukromatografia GC

Kromatografiset menetelmät ovat analyysilaboratorion keskeisimpiä analyysitekniikoita, niin kemialliseen analyysiin kuin biotieteissä. Kromatografian tarkoituksena on erotella seoksen komponentit toisistaan, jotta voidaan tunnistaa ja määrittää niiden pitoisuus. Yhdisteiden erottelu perustuu niiden erilaiseen jakaantumiseen kahden faasin kesken: liikkuva faasi ja stationääri-faasi, joka pysyy paikallaan. Kromatografia perustuu yhdisteiden dynaamiseen tasapainoon, joka tarkoittaa, että yksittäinen molekyyli on välillä liikkuvassa faasissa ja välillä stationääri-faasissa. Liikkuva faasi kaasukromatografiassa on aina kaasu, ja neste-mäinen stationääri-faasi. Kaasukromatografiassa voidaan analysoida yhdisteitä, jotka höyrystyvät tai voidaan tehdä höyrystyvä johdos. Kaasukromatografia-laitteen tärkeimmät osat ovat kolonni, injektor, uuni, ja detektor (kuva 2). [5].



Kuva 2. Kaasukromatografia-laitteen keskeisemmät osat [6].

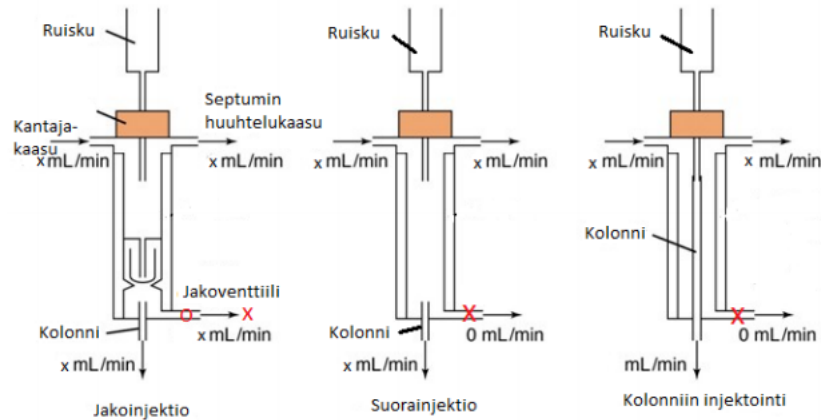
### Kolonne

Tavallisesti käytetään kapillaarikolonneja, joiden pituudet ovat 20–30 m. Resoluution parantamiseksi käytetään muita keinoja kuin kolonnin pituuden lisäämistä, koska pituuden lisääminen pidentää analyysiaikaa. Mitä kapeampi kolonne, sitä suurempi resoluutio, koska ohuessa kolonnissa massansiirto tapahtuu nopeammin. Kolonnin halkaisijat ovat 0,2–0,7 mm ja niiden sisäpinnassa stationääri-faasi on ohut kerros, jonka paksuus on 0,1–1  $\mu\text{m}$ . Stationäärifaasit ovat inerttejä nesteitä, jotka kestävät hajoamatta ja höyrystymättä korkeassa lämpötilassa. [7.]

### Injektori

Keskeisemmät injektointitekniikat (kuva 3) ovat

- jakoinjektio (split injection)
- suorainjektio (splitless injection)
- kolonniin injektio (on-column injection).

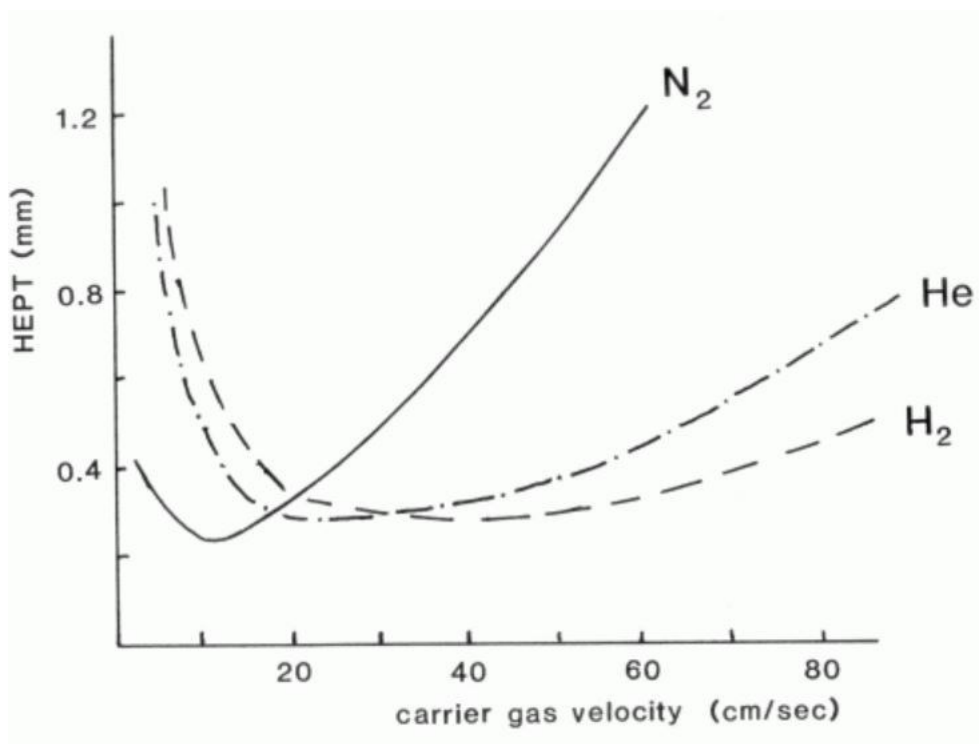


Kuva 3. GC:n injektointitekniikat [8].

Jakoinjektiossa vain pieni osa näytteestä menee kolonniin. Suorainjektiossa ja kolonniin injektiossa koko näyte ohjataan kolonniin. [5]

### Kantajakaasu

Kantajakaasu siirtää kaikki näytteet ja liuokset injektorista kolonniin ja siten kuljettaa niitä edelleen detektorille. Kaasukromatografiassa käytetään kolmea erilaista kantajakaasua (heliumia, typpeä ja vetyä). Tärkein vaatimus on kaasujen puhtaus. Esimerkiksi heliumin puhtausluokkia ovat 99,995 % (4,5) ja 99,99990 % (6,0). Jokaisella kantajakaasuilla on erottumisen kannalta erilainen optimaalinen lineaarinen virtausnopeus (kuva 4). [10, s. 155.]



Kuva 4. Van Deemterin käyrät [11].

Kolonnin pohjaluku on suurin ja erottuminen on tehokkain van Deemterin käyrän minimikohtaa vastaavalla virtausnopeudella.

### 3.2 Monivaiheinen kromatografia

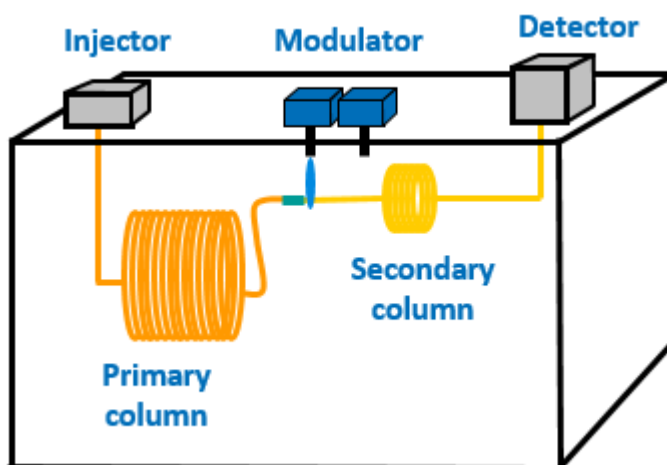
Monivaiheinen kromatografia on yleisnimitys tekniikoille, joissa kaksi tai useampi kromatografi on kytketty toisiinsa, esimerkiksi kaasukromatografia-kaasukromatografia-yhdistelmä (GCxGC). Komponentit, jotka on erotettu ensimmäisessä vaiheessa, säilyvät erillään niiden siirtyessä seuraavan vaiheeseen. Tavallisesti vain tietty fraktio siirretään seuraavaan erotusvaiheeseen ("heart-cutting"). Toinen vaihtoehto on, että kaikki komponentit siirretään seuraavan erotusvaiheeseen. Tätä kutsutaan laajaksi monivaiheiseksi kromatografiaksi (comprehensive GCxGC). Monivaiheisella kromatografialla tehostetaan monimutkaisten näyte-seosten erotusta. Kahden erilaisen kolonnin käytöllä parannetaan resoluutiota. [8, s. 4.]

### 3.3 GCxGC

Laaja kaksivaiheinen kaasukromatografia tekniikka (GCxGC) on kehitetty, jotta voidaan parantamaan erotuskykyä lisäämällä toinen kolonni ensimmäisen perään. [9]

Sitä on käytetty monenlaisissa tutkimuksissa, kuten petrokemiassa, rikosanalytiikassa, kosmetiikassa, biomarkkereissa ja kliinisissä tutkimuksissa.

GCxGC-tekniikka näyttää samalta tavanomaisiin GC tekniikkaan. Tärkein ero on modulointilaitteen läsnäolo uunissa, kuten kuvassa 5 on esitetty.



Kuva 5. GCxGC-laitteen perusrakenne [10].

Monivaiheinen kaasukromatografialaite koostuu kahdesta erillisestä kaasukromatografiasta, ja niiden kolonnit on yhdistetty liitännäsystemiin (modulaattoriin). Kolonnit ovat selektiivisyydeltään erilaisia. Sekundaari kolonni on paljon lyhyempi kuin primaari kolonni, jotta voidaan erotella yhdisteet erittäin nopeasti. Kaasukromatografian FID-detektorin datankeräysnopeuden tulee olla vähintään 200 Hz, jotta saadaan piikkeihin tarpeeksi datapisteitä. Analyttiset tutkimukset osoittivat, että GCxGC:n normaalifaasi kolonnisysteemillä (non polar-polar) on korkea tunnistaminen resoluutio painaville aromaattisille hiilivetymolekyyleille. Käänteisfaasi (reversed phase) kolonnisysteemillä (polar-non polar) on korkea erotuskyky tyydyttyneille hiilivetyille. [11]

## Modulaattori

Tärkein osa GCxGC-laitteistossa on modulaattori, joka sijaitsee kolonnien välissä. Modulaattorin tehtävä kerää fraktion ensimmäisestä kolonnista ja välittää toiseen kolonniin lyhyessä ajassa yleensä 3–6 s. Modulaattoreita on kahdentyyppisiä. Toinen on venttiilimodulaattori ja toinen on lämpömodulaattori. Lämpömodulaattoreita on vielä kahden erityyppisiä kryogeenisiä ja lämmitettäviä. Lämpömodulaattorissa näyte keskitetään pienelle alueelle ennen injektiota toiseen kolonniin. Tästä syystä injektiovyöhyke on erittäin kapea. Kryogeeninen modulaattori toimii kahdessa vaiheessa, kuten on esitetty kuvassa 6: ensin kylmäilmahuuhallus pysäyttää ensimmäisestä kolonnista saapuvan näytevirran. Tämän jälkeen kuuma ilmahuuhallus vapauttaa pysäytetyn fraktion liikkeelle kolonnin vapaaseen osaan. Näytefraktio saapuu uudestaan kylmäilmahuuhalluksen vaikutuspiiriin. [12.]



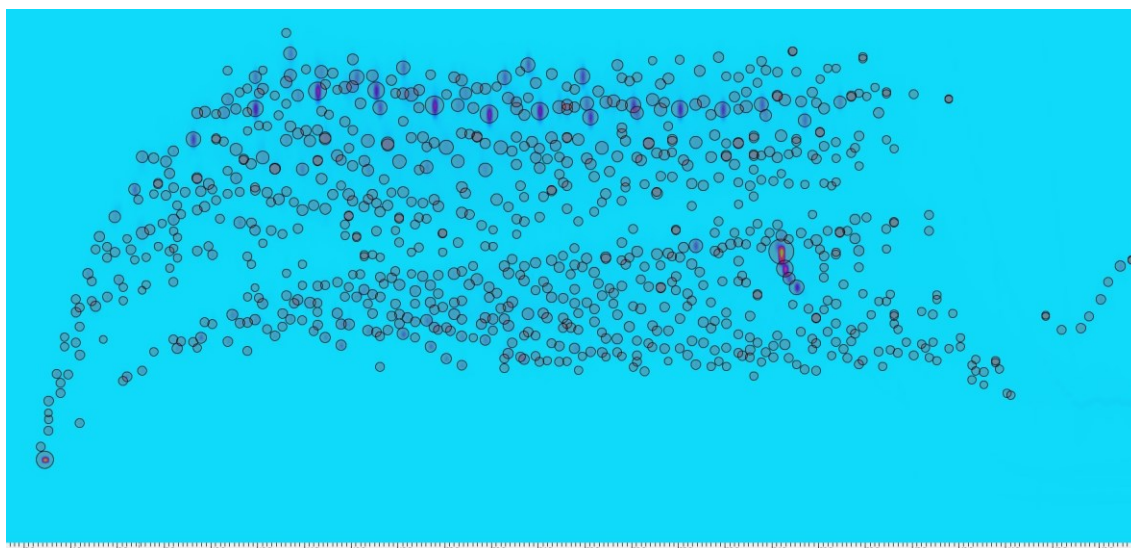
Kuva 6. Kryogeenisen modulaattorin toimintaperiaate. [13].



## 4 Työn toteutus

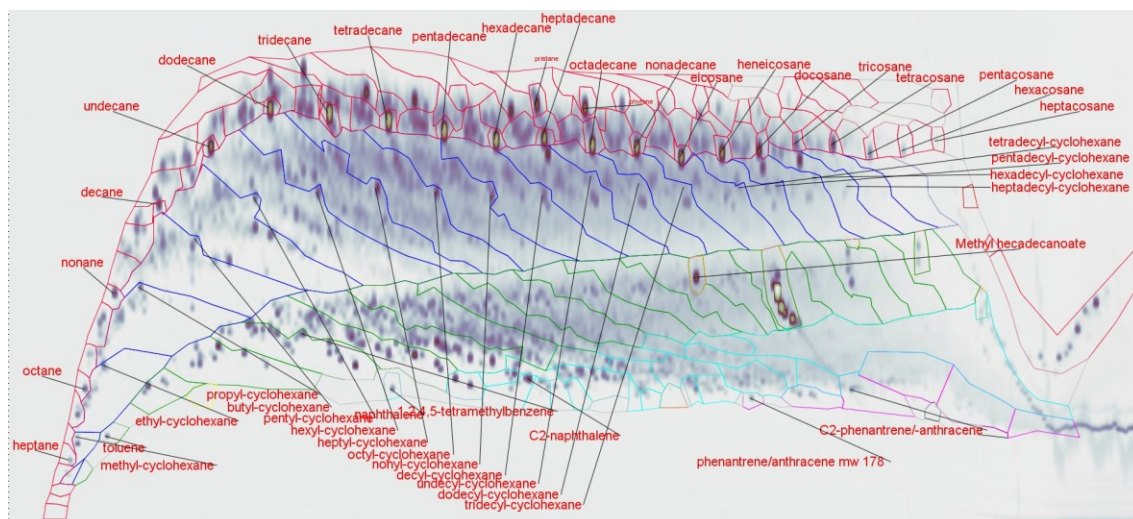
### 4.1 Analyysimenetelmä

Näytteiden analysoinnissa on käytetty GCxGC-FID-laitetta, joka eroaa tavanomaisesta GC:sta. GCxGC:ssa on kaksi kolonnia ja modulaattori, jolloin yhdisteiden erottuminen tapahtuu tehokkaammin ja joustavammin. Tällä menetelmällä erotetaan hiilivedyt yhdisteryhmittäin niiden hiililukujen mukaan: hiililukualueella (C6-C28) ja lämpötilan alueella 36–435 °C. Menetelmän validointiin käytettiin liekki-ionisaatio detektoria (FID), ja massaspektrometria käytettiin tunnistamiseen. Kuvassa 6 näkyy menetelmän GCxGC-FID tyypillinen kromatogrammi. Näyte analysoidaan ilman esikäsitteilyä.



Kuva 7. GCxGC-FID tyypillinen 2D-kromatogrammi.

Saadun datan järjestämiseen luodaan GC-image-ohjelmistolla pohja (template), joka sisältää manuaalisesti luotuja alueita. Alueita voidaan nimetä halutulla tavalla ja käsin voidaan määrittää millaiset yhdisteryhmät kiinnostavat. Kuvassa 7 on parafiinit, nafteenit, ja aromaattit eritelty ryhmiksi, ja jokainen näistä ryhmistä on jaettu hiililukujen mukaan pienempiin ryhmiin.



Kuva 8. Parafiinien, naftteenien ja aromaatiinien yhdisteryhmitt.

## 4.2 Laitteet, välineet ja reagenssit

### 4.2.1 Laitteisto

Työn mittaukset on tehty kaasukromatografi Shimadzu GC-2010plus GCxGC-FID-laitteella (sarjanumero: C118055). Laitteeseen on yhdistetty liekki-ionisaatiotietektori, ja injektorin oli split/splitless Shimadzu AOC-20i. Laitteeseen oli asennettu lämpömodulaattori nestetyyppiäjäähdytyksellä Zoexin ZX1. (kuva 8)



Kuva 8. GCxGC-FID laitteisto.

Ensimmäisen kolonnin tiedot:

- pidempi GC kolonni Rxi-17Sil MS 0,25 mm ID
- tuotenumero: #1647726
- pituus 30 m
- kolonnin maksimilämpötila: 360 °C.

Toisen kolonnin tiedot

- lyhyempi GC kolonni Rxi-5Sil MS. 0,18 mm ID
- tuotenumero: #1647314
- pituus: 3 m
- ohjelman maksimilämpötila: 360 °C.

#### 4.2.2 Välineet

Työssä käytetyt välineet olivat seuraavat:

- Shimadzu GCxGC-FID-laite, tuotenumero# C118055
- Shimadzu GCxGC-MS/FID-laite, tuotenumero# O214253
- tietokone
- Mettler Toledo XPE205 -analyysivaakaa
- Jääkaappi.

#### 4.2.3 Reagenssit

Taulukossa 1 on esitetty työssä käytetyt reagenssit ja niiden ominaisuudet.

Taulukko 1. Reagenssit ja niiden ominaisuudet

Reagenssi	Valmistaja	Eränumero	Puhtaus	Moolimassa (g/mol)
Tolueeni	Merck KgaA	K47481025608	100,0 %	92,14
Naftaleeni	Merck Schuchardt OHG	S4767446 714	99,0 %	118,16
1,4-Dimetyylinaftaleeni	Sigma Aldrich	STBD6188V	95,0 %	156,22
Heksyylisykloheksaani	abcr	1248403	99,78 %	168,32
n-Dekaani	Merck Schuchardt OHG	S5065005	99,0 %	142,28
n-Pentadekaani	Merck Schuchardt OHG	MKBG6436V	99,73 %	212,41
Dekahydronaftaleeni	Sigma Aldrich	SHBG6066V	99,0 %	138,25
Metyylioktadekanoaatti	Sigma Aldrich		99,5 %	298,50
Dikloorimetaani	Sigma Aldrich		99,9 %	84,93
Tert-amyyylimetyylieetteri	Sigma Aldrich	HMBG6382V	97 %	102,17

## 4.3 Liuosten valmistaminen

### 4.3.1 Näytteet

Näytteen analysointiin ei tarvinnut tehdä esikäsittelyä, ja kaikki näytteet olivat liuosmuodossa. Selektiivisyystutkimuksia varten käytettiin Neste Oyj:n dieselnäytettä ja lisättiin 0,1 m-% tertamyylimetyylieetteria (TAME).

Mittausalueen ja lineaarisuuden tutkimusta varten valmistettiin kalibrintiliuokset mittausalueella 0,001–0,1 m-%, sen lisäksi mitattiin pakastetut kalibrintiliuokset vuodelta 2018 mittausalueella 0,1–10,0 m-%. Pitoisuudet on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Kalibrintiliuosten pitoisuudet mittausalueella (0,001–10,0 m-%).

Yhdiste (m-%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tolueni	0,00077	0,0077	0,076	0,10	0,46	0,98	2,5	4,5	9,8
C2-naftaleeni	0,00077	0,007	0,076	0,10	0,46	0,98	2,5	4,5	9,8
Dekaani	0,00077	0,0077	0,076	0,10	0,50	0,90	2,5	5,02	9,7
Heksyylisykloheksaani	0,00077	0,0077	0,076	0,89	0,48	0,98	2,4	4,70	9,1
Metyylioktadekanaatti	0,00077	0,0077	0,076	0,12	0,47	1,06	2,5	5,02	9,9
Naftaleeni	0,00077	0,0077	0,076	0,11	0,47	0,98	2,5	4,9	9,2
Pentadekaani	0,00077	0,0077	0,076	0,12	0,43	1,0	2,4	4,8	9,8
Dekaliini	0,00077	0,0077	0,076	0,15	0,48	0,92	2,4	5,0	9,8

Uusittavuuden ja toistavuuden tutkimiseen käytettiin Neste Oyj:n dieselnäytteitä (fossiili ja uusiutuva) ja Jet-polttoainetta, rinnakkaisnäytteitä vuosilta 2019–2020. Rinnakkaisnäytteiden tulokset on esitetty liitteessä 1.

### 4.3.2 Mallinäytteet

Toteamis- ja määritysrajan tutkimusta varten valmistettiin mallinäytteet punnitsemalla 0,1 m-% n-dekaania, n-pentadekaania, dekaliinia (cis & trans), heksyyliisykloheksaania, tolueenia, naftaleenia, C2-naftaleenia, ja metyylioktadekanaoaattia, jotka sitten laimennettiin 0,01, 0,001, ja 0,0005-massaprosenttisiksi. Näytteet on liuotettu dikloorimetaaniin. Taulukossa 3 on esitetty mallinäytteiden punnitukset ja liuosten pitoisuudet.

Taulukko 3. Mallinäytteiden punnitukset ja pitoisuudet.

Pitoisuudet (m-%)	Punnitus (g)	Puhtaus	0,1 m-%	0,01 m-%	0,001 m-%	0,0005 m-%
C2-naftaleeni	0,0222	0,95	0,0643	0,00643	0,000643	0,000322
Heksyylisykloheksaani	0,0245	1,00	0,0747	0,00747	0,000747	0,000374
Dekaliini	0,0263	0,99	0,0794	0,00794	0,000794	0,000397
Dekaani	0,0215	0,99	0,0649	0,00649	0,000649	0,000325
Metyylioktadekanaoaattia	0,0247	0,95	0,0716	0,00716	0,000716	0,000358
Naftaleeni	0,0227	1,00	0,0692	0,00692	0,000692	0,000346
Pentadekaani	0,0291	0,99	0,0879	0,00879	0,000879	0,000439
Tolueeni	0,0252	1,00	0,0769	0,00769	0,000769	0,000384

0,0005 m-% pitoisuudella oli paljon harha arvoja, joten päätettiin, että niitä ei oteta mukaan toteamis- ja määritysrajan määrittämisessä.

## 5 Validointi

Validoinnilla tarkoitetaan menettelyä, jonka avulla osoitetaan analyysimenetelmän soveltuvuus aiottuun käyttötarkoitukseen. Analyysimenetelmän validointiparametrit selvitetään suunnittelujen mittaussarjojen avulla. Syntyvät tulokset kerätään yhteen ja niiden perusteella todetaan menetelmän luotettavuus.

## 5.1 Toteamis- ja määritysraja

Toteamisraja (LOD = *Limit of Detection*) on tutkittavan analyytin pienin pitoisuus, joka voidaan mitata tietyllä luottamustasolla. Määritysraja (LOQ = *Limit of Quantification*) on kalibrintisuoran alhaisen piste, joka voidaan ilmaista kvantitatiivisesti hyväksyttävällä tarkkuudella. Toteamisraja- ja määritysraja voidaan laskea nollanäytteestä tai näytteestä, jossa tutkittavaa analyyttiä on hyvin vähän. Rajat määritetään mittaamalla 10 rinnakkaismääritystä, ja niiden tuloksista lasketaan keskihajonta ( $s$ ).

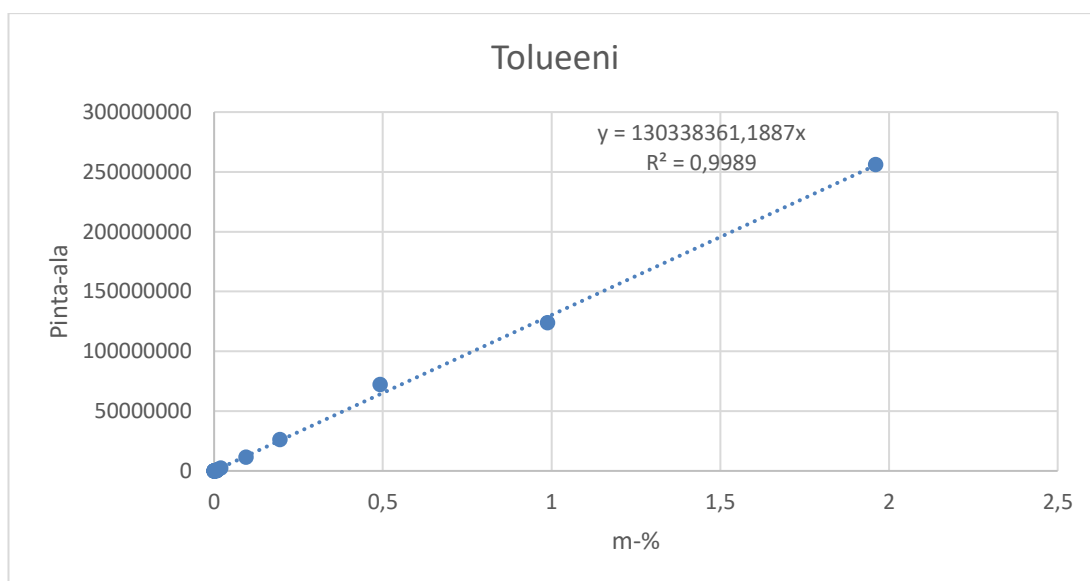
Toteamisraja lasketaan kaava (1) mukaisesti, siis mitattujen analyysien keskihajonta kerrotaan kolmella. [14]

$$\text{Toteamisraja (LOD)} = 3 \times s \quad (1)$$

Määritysraja lasketaan kaavan 2 mukaisesti

$$\text{Määritysraja (LOQ)} = 10 \times s \quad (2)$$

Toteamis- ja määritysraja määritettiin mittaamalla GCxGC-FID:llä (0,001 m-%) mallianalyyttiä 10 kertaa eri päivien aikana. Mallianalyyttien pitoisuudet laskettiin kalibrintokuvaajan avulla. Kalibrintokuvaajat pakotettiin kulkemaan origon kautta (kuva 9).



Kuva 9. Tolueenin kalibrointikuvaaja.

Mitatuista tuloksista laskettiin pitoisuudet jokaiselle yhdisteelle kalibrointisuoran avulla. Muiden yhdisteiden kalibrointikuvaajat on esitetty liitteessä 2. Taulukossa 4 on esitetty yhdisteiden keskihajonnat, LOD ja LOQ sekä massaprosentteina että ppm:nä.

Taulukko 4. Yhdisteiden toteamis- ja määritysrajat.

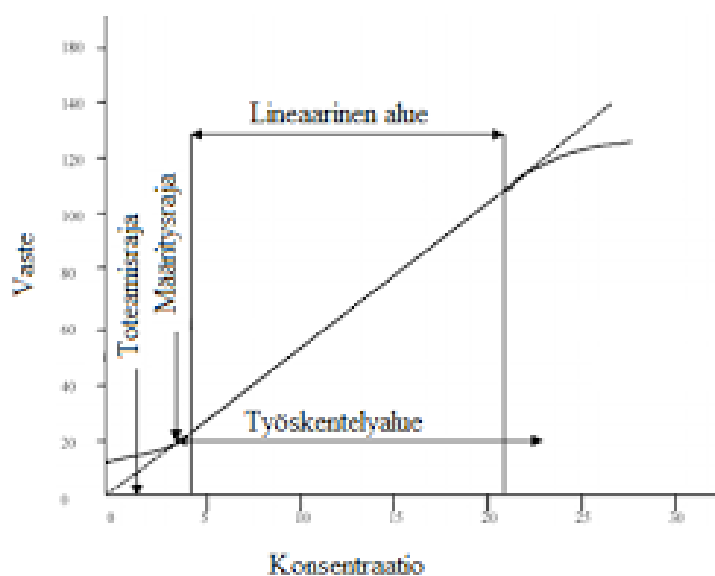
Yhdiste	Keskihajonta (m-%)	LOD (m-%)	LOQ (m-%)	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Tolueeni	0,00008	0,0002	0,0008	2	8
C2- naftaleeni	0,00006	0,0002	0,0006	2	6
Dekaani	0,0002	0,0007	0,0024	7	24
Pentadekaani	0,0002	0,0007	0,0025	7	25
Dekaliini	0,00014	0,0004	0,0015	4	15
Naftaleeni	0,00026	0,0008	0,0026	8	26
Heksyylisykloheksaani	0,00016	0,0005	0,0016	5	16
Metyylioktadekanoaatti	0,0002	0,0007	0,0022	7	22



Tavoitteena oli päästä määritysrajaan 10 ppm (0,0010 m-%), mutta voidaan todeta, että tulokset ovat varsin hyviä ja paljon pienempiä kuin edellisen menetelmän määritysraja, joka oli 1000 ppm (0,1 m-%).

## 5.2 Mittausalue ja lineaarisuus

Linearisella mittausalueella mittalaitteen herkkyys on vakio eli tulosten ja näytteestä tutkittavien aineiden pitoisuuksien välillä on lineaarinen selitysaste (korrelaatio). Määritetään mittaamalla 6–10 eri pitoisuuden omaavaa standardiliuosta (2–3 rinnakkaismääritystä) ja tutkitaan residuaalikuvaajaa. Kalibroinnissa käytetään vertailumateriaaleja, joissa analyytin pitoisuus tunnetaan tarkasti (kuva 10).



Kuva 10. Kalibroinnin lineaarinen alue.

Kvantitatiivisessa analytiikassa käytetään lineaarista pitoisuusaluetta, jolloin tietty pitoisuuden muutos aiheuttaa samansuuruisen muutoksen mittaussignaalin koko pitoisuusalueella. Tällöin menetelmän herkkyys ja kalibroitisuoran kulmakerroin on vakio.

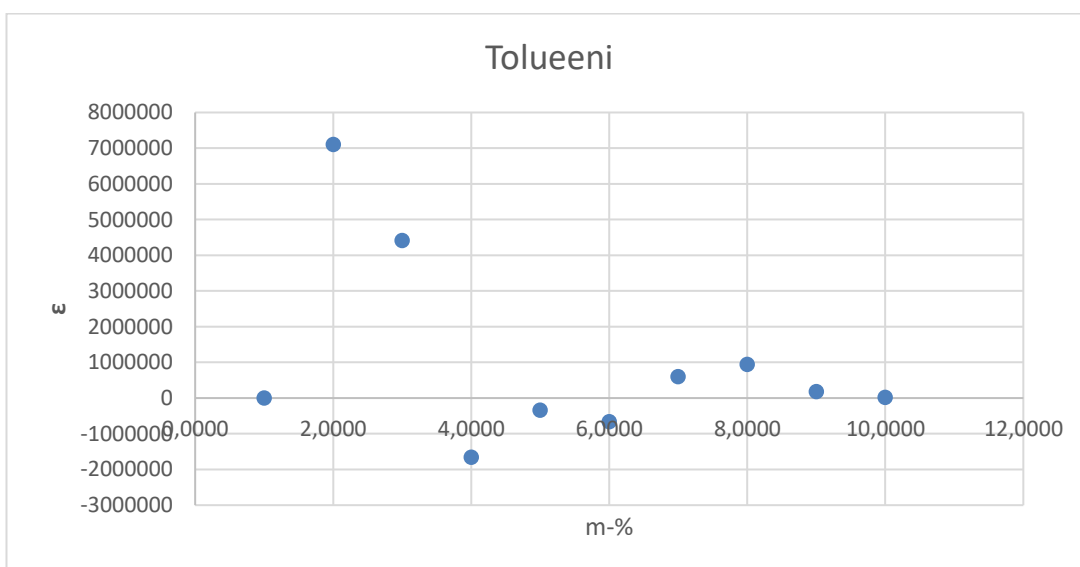
Mittausaluetta ja lineaarisuutta tutkittiin mittamaalla esitettyjen liuosten signaalit, ja käytettiin myös valmiiksi pakastettuja kalibrintiliuoksia pitoisuudella 0,1–10,0 m-% (kuva 11).

Kalibrintitaulukkoon syötettävät pitoisuudet (m-%)									
STD # / g	decane	pentadecane	Decalin cis & trans	Hexyl-cyclohexane	Toluene	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	laphthalen	1,4-Dimethylnaphthalene	Methyl stearate
STD1	0,4955	0,1158	9,8041	4,7604	2,4737	1,1058	0,1115	0,1045	9,7998
STD2	0,8960	0,4337	0,9225	9,0867	4,5495	4,6236	9,2111	0,4182	0,1219
STD3	2,4964	0,9978	0,4774	0,4784	9,8192	2,6215	0,9821	9,7725	0,4669
STD4	5,0294	2,4367	0,1498	0,9789	0,1004	10,0276	2,4678	2,3883	2,4598
STD5	9,7042	4,8067	2,4266	0,0887	0,4621	0,1105	4,9022	4,5844	1,0481
STD6	0,1012	9,7981	4,9868	2,4726	0,9772	0,4967	0,4702	0,9546	4,9489

Kuva 11. Kalibrintiliuosten pitoisuudet 0,1–10 m-%.

Kalibrintiliuosten tuloksista tehtiin kalibrintisuorat jokaiselle yhdisteille, ja residuaalikuvaajat on esitetty liitteessä 2.

Kuvassa 12 on esitelty toluenin residuaalikuvaaja. Muiden yhdisteiden kuvaajat löytyvät liitteessä 2.



Kuva 12. Toluenin residuaalikuvaaja.

Tolueenin kalibrointisuoran ja residuaalikuvajaan avulla todetaan, että tolueeni on lineaarinen optimaalisella pitoisuusalueella ja sen selitysaste  $R^2$  on 0,999. Tolueenin kymmenen pisteen kalibrointisuoran residuaalikuvajassa residuaalit sijoittuvat satunnaisesti molemmiin puolin pitoisuusalueella 0,001–5,0 m-%, joten menetelmä on lineaarinen sillä alueella, mutta pitoisuusalueelta 5,0–10,0 m-% näyttää enemmän paraabelin muotoiselta.

Taulukossa 5 on esitetty yhdisteiden lineaarisuuden hyviä tuloksia niiden selitysasteiden mukaan. Tutkimusten perusteella voidaan sanoa, että kaikki ryhmä-analyysit ovat lineaarisia.

Taulukko 5. Yhdisteiden selitysasteet  $R^2$

Yhdiste	Selitysaste ( $R^2$ )
Tolueeni	0,9990
C2-Naftaleeni	0,9989
Dekaani	0,9998
Heksyylisykloheksaani	0,9991
Naftaleeni	0,9995
Dekalin	0,9993
Pentadekaani	0,9998
Metyylioktadekonoaatti	0,9992

### 5.3 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuus ( $s_r$ ) tarkoittaa, että sama henkilö analysoi näytteen samassa laboratoriossa, tai samanlaiset näytteet analysoidaan samassa laboratoriossa useita kertoja ja samalla mittauslaitteistolla.

Uusittavuus ( $s_R$ ) tarkoittaa, että näyte analysoidaan vaihtelevissa määrittämissuhteissa. Tällöin esimerkiksi henkilö, välineistö, ajankohta sekä mittausmenetelmä voivat vaihdella tai useat laboratoriot voivat osallistua määrittämiseen. [14.]

Laboratorion sisäinen uusittavuus ( $s_{RW}$ ) on jossakin näiden kahden tapauksen välillä, eli henkilö ja ajankohta voivat vaihdella, mutta välineistö ja mittausmenetelmä pysyvät samoina.

Toistettavuuden ja uusittavuuden määrittämiseen käytettiin rinnakkaismäärittämissuhteiden tuloksia. Tulokset on laskettu MuKit-ohjelmalla ja esitetty taulukossa 6. MuKitin loput tulokset on esitetty liitteessä 3.

Taulukko 6. Kontrollinäytteiden analysoidut pitoisuudet ryhmäanalyysille.

n-Parafiini (m-%)	i-Parafiini (m-%)	Nafteeni (m-%)	Aromaatti (m-%)
20,6	11,5	25,3	15,6
16,9	11,4	29,9	18,3
13,9	10,0	29,5	17,1
17,0	11,1	27,0	16,6
13,2	9,50	29,4	16,0
16,1	10,9	29,2	17,0
17,1	9,60	27,4	17,0
15,5	12,6	30,9	16,6
16,6	10,7	30,9	16,1
13,2	9,50	29,4	16,0
15,7	12,8	27,6	16,6
16,7	11,2	29,6	16,9
19,1	11,1	29,5	15,7
17,8	10,6	28,9	16,2

## 5.4 Oikeellisuus

Oikeellisuudella arvioidaan mitattujen tulosten keskiarvon läheisyyttä tunnettuun referenssimateriaalin arvoon. Tällä tavalla oikeellisuutta määritetään kvantitatiivisesti bias-arvona, mutta jos referenssimateriaalia ei käytetä oikeellisuutta määritetään saantokokeiden avulla tai vertaamalla toisen menetelmän tuloksiin. [14.]

Tämän validoinnin yhteydessä käytettiin referenssimateriaalia, joten oikeellisuutta määritettiin bias-arvona, ja sitä varten käytettiin MuKit-ohjelmaa.

Tulokset on laskettu MuKit-ohjelmalla, kuten esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Oikeellisuus arvioituna  $u(\text{bias})$ -arvona.

Ryhmäanalyysi	$u(\text{bias})$
n-Parafiini %	11,2
i-Parafiini %	8,70
Nafteeni %	0,95
Aromaatti %	7,40
Nafteeni (m-%)	0,0064
Aromaatti (m-%)	0,026

$u(\text{bias})$ -arvon ilmoittamisessa käytettiin isoille pitoisuuksille (parafiini ryhmäanalyysille) suhteellista arvoa (%) ja pienemmille pitoisuuksille (nafteenille ja aromaateille) absoluuttista arvoa.

## 5.5 Selektiivisyys

Selektiivisyydellä tarkoitetaan kykyä määrittää tarkasti ja spesifisesti kysymyksessä oleva analyytti, kun näytematriisissa esiintyy muita komponentteja määrätyissä testiolosuhteissa.

Selektiivisyys tuottaa vasteen mahdollisesti useammallekin yhdisteille, mutta pystyy erottamaan tutkittavan yhdisteen aiheuttaman vasteen muista vasteista.

Selektiivisyyttä voidaan tutkia monella eri tavalla:

- analysoimalla sama näyte toisella analyysimenetelmällä ja vertaamalla tuloksia (t-testillä)
- tekemällä takaisin saantokokeita (t-testillä)
- analysoimalla varmennettua vertailumateriaalia (t-testillä)
- vertaamalla standardisuoran ja näytteeseen tehdyn standardilisäys-sarjan kulmakertoimia (saa erottaa maksimissaan 5 %)
- tekemällä näytteestä erilaisia laimennoksia ja katsotaan jos laimennussarjojen vasteet ja laimennoksien suhteet käyttäytyvät lineaarisesti
- tutkimalla piikin puhtautta voidaan kromatografiassa massadetektorilla ja diodirividetektorilla spektrien avulla. [15].

Tässä työssä tarkistettiin selektiivisyyttä tilastollisesti analysoimalla varmennettua materiaalia F- ja t-testillä.

Tilastollisessa testissä tulokset luokitellaan joko nollahypoteesiksi ( $H_0$ ) tai vastahypoteesiksi ( $H_1$ ). Analytiikassa nollahypoteesi ( $H_0$ ) katsotaan, että asioiden välillä ei ole eroa tai jonkun suuren ei katsota poikkeavan arvosta 0, joten tulos hyväksytään. Vastahypoteesilla ( $H_1$ ) katsotaan, että on asioiden välillä oleva ero ja tulos hylätään. [16]

### F-testi

F-testi perustuu keskihajonnan neliöön, eli varianssiin ( $s^2$ ). F-testillä tutkitaan kahden varianssien tulosten vaihtelua, eli tutkitaan, onko varianssi sallituissa rajoissa ja onko menetelmien hajonnoissa eroa. Tämä testi suoritetaan kahdessa

muodossa, joko yksisuuntaisena testinä-, tai kaksisuuntaisena testinä. Yksisuuntaisella testillä tutkitaan, kumpi menetelmä on tarkempi, ja kaksisuuntaisella testillä tutkitaan, eroavatko kahden menetelmien tarkkuudet keskenään. [16]

### T-testi

T-testillä tutkitaan menetelmien keskiarvojen eroavaisuus, mutta ensin pitää selvittää F-testillä eroavatko varianssit keskenään. Sen jälkeen päätetään, kumpi t-testi valitaan, eli kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi tai erisuuriksi. [16].

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin selektiivisyyttä ryhmäanalyysille tilastollisesti sekä F- ja T-testillä.

Parafiinien, nafteenien, aromaattien ja FAMEjen tutkimuksessa käytettiin Neste Oyj:n fossiili dieselin kontrollinäytteet ja samalle kontrollinäytteille lisättyjä epäpuhtauksia (TAME: tert amylyli metyyli eetteri) 0,1 m-%:lla. Tarkoitus oli vertailla samaa näytettä ilman epäpuhtauksia (TAME) ja epäpuhtauksien kanssa, ja katsotaan vaikuttaako tulos menetelmän selektiivisyyteen.

### Parafiinit:

F-testi:

Luottamustaso 95 %

Merkitsevyytaso = alfa = (1-0,95) 5 %

Kaksisuuntainen testi (two tail)

Hypoteesit:

$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$  , nollahypoteesi

$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$  , vastahypoteesi

$F_{\text{laskettu}} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$  , jossa  $s_1$  on suurempi keskihajonta ja  $s_2$  on pienempi keskihajonta.

Kriittinen arvo:  $F_{\text{krit}} = F.\text{inv}(1 - \alpha/2, df; n_1-1, n_2-2)$ .

Taulukossa 8 on esitetty n-parafiinin kontrollinäytteiden tulokset.

Taulukko 8. N-parafiinin kontrollinäytteiden tulokset

Kontrollinäyte (m-%)	Kontrollinäyte + TAME (m-%)
16,9	16,6
17,0	17,9
16,1	17,7
17,1	17,8
15,5	18,6
16,6	18,4
15,7	16,3
16,7	18,3
19,1	17,3
17,8	17

F-testi on laskettu Excel-ohjelmalla:

F-Test Two-Sample for Variances

	Variable 1	Variable 2
Mean	17,59	16,85
Variance	0,601	1,093889
Observations	10	10
df	9	9
F	0,549416	
P(F<=f) one-tail	0,192814	
F Critical one-tail	0,314575	



Tässä testissä  $F_{\text{laskettu}}(0,549) > F_{\text{kriittinen}}(0,314)$ , joten  $H_0$  hylätään. Keskihajonnat eroavat tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %. F-testin perusteella valitaan kahden otoksen t-testi olettaen varianssit eri suuriksi.

T-testi on Excel-ohjelmalla:

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

	Variable 1	Variable 2
Mean	17,59	16,85
Variance	0,601	1,093889
Observations	10	10
Hypothesized Mean Difference	0	
df	17	
t Stat	1,797468	
P(T<=t) one-tail	0,045024	
t Critical one-tail	1,739607	
P(T<=t) two-tail	0,090047	
t Critical two-tail	2,109816	

T-laskettu = 1,797 < 2,109 = t-kriittinen, joten  $H_0$  ei hylätä.

Menetelmän antamat tulokset n-parafiinille eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

### i-Parafiinit

Taulukossa 9 on esitetty i-parafiinin kontrollinäytteiden tulokset.

Taulukko 9. I-parafiinin kontrollinäytteiden tulokset

Kontrollinäyte (m-%)	Kontrollinäyte + TAME (m-%)
11,5	11,2
11,4	13,4
10	10,4

11,1	12,1
12,6	12,8
10,7	13,8
12,8	12,4
11,2	12,1
11,1	14,1
10,6	13,5

F-testi on laskettu Excel-ohjelmalla luottamustasolla 99 %:

F-Test Two-Sample for Variances

	Variable 1	Variable 2
Mean	12,58	11,3
Variance	1,390667	0,735556
Observations	10	10
df	9	9
F	1,890634	
P(F<=f) one-tail	0,178318	
F Critical one-tail	3,178893	

Tässä testissä saatiin  $F_{\text{laskettu}} (1,890) < F_{\text{kriittinen}} (3,178)$ , joten  $H_0$  ei hylätä. Keskihajonnat eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 99 %. F-testin perusteella valitaan kahden otoksen t-testi olettaen varianssit yhtä suuriksi.

t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances

	Variable 1	Variable 2
Mean	12,58	11,3
Variance	1,390667	0,735556
Observations	10	10
Pooled Variance	1,063111	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	18	
t Stat	2,775912	
P(T<=t) one-tail	0,006232	
t Critical one-tail	2,87844	

P(T<=t) two-tail	0,012463
t Critical two-tail	3,196574

---

T-laskettu = 2,775 > 3,196 = t-kriittinen, joten H:0 ei hylätä.

Menetelmän antamat tulokset i-parafiinille eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 99 %.

### **Nafteenit:**

Taulukossa 10 on esitetty nafteenin kontrollinäytteiden tulokset.

Taulukko 10. Nafteenin kontrollinäytteiden tulokset.

Kontrollinäyte (m-%)	Kontrollinäyte +TAME (m-%)
25,3	28,5
29,9	28,4
29,5	28,3
27	27,7
29,4	28
29,2	27,6
27,4	25,3
27,6	28,4
29,6	27,4
29,5	29,4

F-testi on laskettu Excel-ohjelmalla:

F-Test Two-Sample for Variances

	Variable 1	Variable 2
Mean	27,9	28,44
Variance	1,157778	2,327111
Observations	10	10
df	9	9
F	0,497517	
P(F<=f) one-tail	0,15654	
F Critical one-tail	0,314575	

Tässä testissä  $F_{\text{laskettu}} = 0,497 < 0,314 = F_{\text{kriittinen}}$ , joten  $H_0$  hylätään.

Menetelmän keskihajonnat eroavat tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %. F-testin perusteella valitaan kahden otoksen t-testi olettaen varianssit eri suuriksi.

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

	Variable 1	Variable 2
Mean	27,9	28,44
Variance	1,157778	2,327111
Observations	10	10
Hypothesized Mean Difference	0	
df	16	
t Stat	-0,91474	
P(T<=t) one-tail	0,186953	
t Critical one-tail	1,745884	
P(T<=t) two-tail	0,373907	
t Critical two-tail	2,119905	

$T_{\text{laskettu}} = 0,914 < 2,119 = t_{\text{kriittinen}}$ , joten  $H_0$  ei hylätä.

Menetelmän antamat tulokset nafteenille eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

### Aromaattit:

Taulukossa 11 on esitetty aromaatin kontrollinäytteiden tulokset.

Taulukko 10. aromaatin kontrollinäytteiden tulokset.

Kontrollinäyte (m-%)	Kontrollinäyte + TAME (m-%)
15,6	16,2
16,6	15,6
16,1	16
16	14,7
16,6	15
16,9	15,2
18,3	22,6
16,2	15,1
16,6	15
16	14,9

F-testi on laskettu Excel-ohjelmalla:

F-Test Two-Sample for Variances

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Mean	16,03	16,49
Variance	5,566778	0,554333
Observations	10	10
df	9	9
F	10,04229	
P(F<=f) one-tail	0,001025	
F Critical one-tail	3,178893	

Tässä testissä  $F_{\text{laskettu}} = 10,042 > 3,178 = F_{\text{kriittinen}}$ , joten  $H_0$  hylätään.

Menetelmän keskihajonnat eroavat tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %. F-testin perusteella valitaan kahden otoksen t-testi olettaen varianssit eri suuriksi.

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
--	-------------------	-------------------

Mean	16,03	16,49
Variance	5,566778	0,554333
Observations	10	10
Hypothesized Mean Difference	0	
df	11	
t Stat	-0,58795	
P(T<=t) one-tail	0,284219	
t Critical one-tail	1,795885	
P(T<=t) two-tail	0,568438	
t Critical two-tail	2,200985	

---

T-laskettu = 0,587 < 2,201 = t-kriittinen, joten H:0 ei hylätä.

Menetelmän antamat tulokset aromaateille eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi luottamustasolla 95 %.

Yllä mainittujen tulosten mukaan voidaan todeta, että menetelmä on hyvin selektiivinen n- ja isoparafiineille, nafteeneille ja aromaateille epäpuhtauksien (TAME) läsnäolo ei vaikuttanut tuloksiin.

## 5.6 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus ( $u_c$ ) on vaihteluväli, jolle mittaustulos sijoittuu tietyllä todennäköisyydellä. Mittausmenetelmän epävarmuusarvioon otetaan huomioon kaikki mittausten systemaattiset virheet ja satunnaisvirheet. Niiden määrittämisessä käytetään mahdollisuuksien mukaan mitattua keskihajontaa, jolloin epävarmuus lasketaan keskihajonnan mukaan.

Laajennettu mittausepävarmuus (U) saadaan kertomalla kokonaismittausepävarmuus ja t-jakauman kertoimella, yleensä käytetään kerrointa 2, joka vastaa 95 %:n luotettavuustasoa.

Mittausepävarmuus ( $u_c$ ) ja laajennettu mittausepävarmuus (U) laskettiin MuKit-ohjelmalla. MuKit-ohjelman tulokset on esitetty taulukossa 11 ja liitteessä 3.

Taulukko 11. Mittausepävarmuus ( $u_c$ ) ja laajennettu mittausepävarmuus (U)

Ryhmäanalyysi	( $u_c$ )	(U)
n-Parafiini (suhteellinen, %) (1-100 m-%)	18	35
i-Parafiini (suhteellinen, %) (10-100 m-%)	13	26
Nafteeni (suhteellinen, %) (1-44 m-%)	7	14
Aromaatti (suhteellinen, %) (15-22 m-%)	9	19
Nafteeni (absoluuttinen) (0,1-1,0 m-%)	0,14	0,29
Aromaatti (absoluuttinen) (0,01-0,2 m-%)	0,030	0,070

Tulosten mukaan oikeellisuus vaikutti mittausepävarmuus arvoihin, niin kuin esitetty, että parafiinille on suuri mittausepävarmuus verrattuna muihin yhdisteryhmiin. Tarvitaan ajaa lisää dataa, jotta saadaan oikeellisuutta paremmaksi.

## 6 Yhteenveto

Opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida keskitisleiden ryhmäanalyysit ja lentopolttoaineet GCxGC-FID-tekniikalla. N-Parafiinille, nafteeneille, aromaattiselle ja FAMElle määritettiin validointiparametreja, ja sen lisäksi määritettiin kahdeksalle mallianalyyttille toteamis- ja määrittämissuorat. Saatuja tuloksia käytetään osana validointia, ja niiden perusteella voidaan jatkaa tutkimusta ja menetelmän kehitystä.

Määrittämissuora riippuu yhdisteistä ja tulokset olivat 0,001–0,003 m-%, mitä voidaan hyvinä tuloksina kaikille yhdisteille ja ryhmäanalyysille, mutta mittausaluetta ei voida laajentaa alaspäin, koska mittausepävarmuudet ovat suuria. Nafteeneille määrittämissuoran alaraja täytyy nostaa 0,3 m-%:iin.

Menetelmän lineaarisuutta pidetään hyvänä kalibrointisuorien selitysteiden  $R^2$  perusteella, jotka ylittävät 0,998, vaikka residuaalikuvaajat eivät olleet aivan ideaalisia.

Menetelmä todettiin selektiiviseksi kaikille ryhmäanalyysille tilastollisesti käyttämällä sekä f-testiä että kahden otoksen t-testiä.

Oikeellisuus on määritetty u-bias-arvoina, ja MuKit-ohjelmalla lasketut tulokset ovat hyväksyttäviä sillä pitoisuusalueella.

Saatujen tulosten perusteella menetelmän voidaan todeta toimiva hyvin, koska oikeellisuus ja täsmällisyys ovat hyviä. Menetelmällä oli myös hyvä lineaarisuus ja pienet LOD- ja LOQ-arvot.



## Lähteet

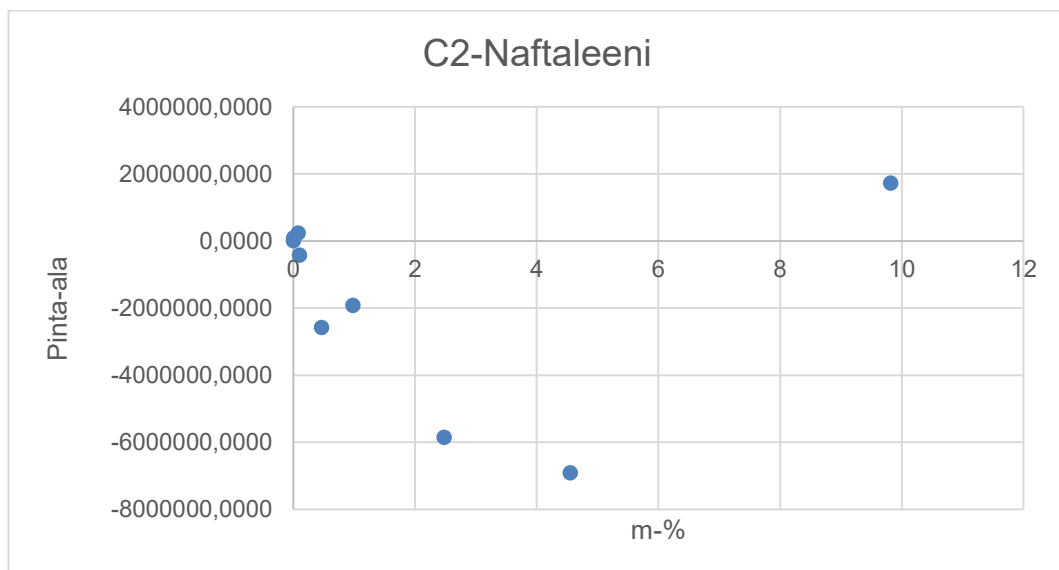
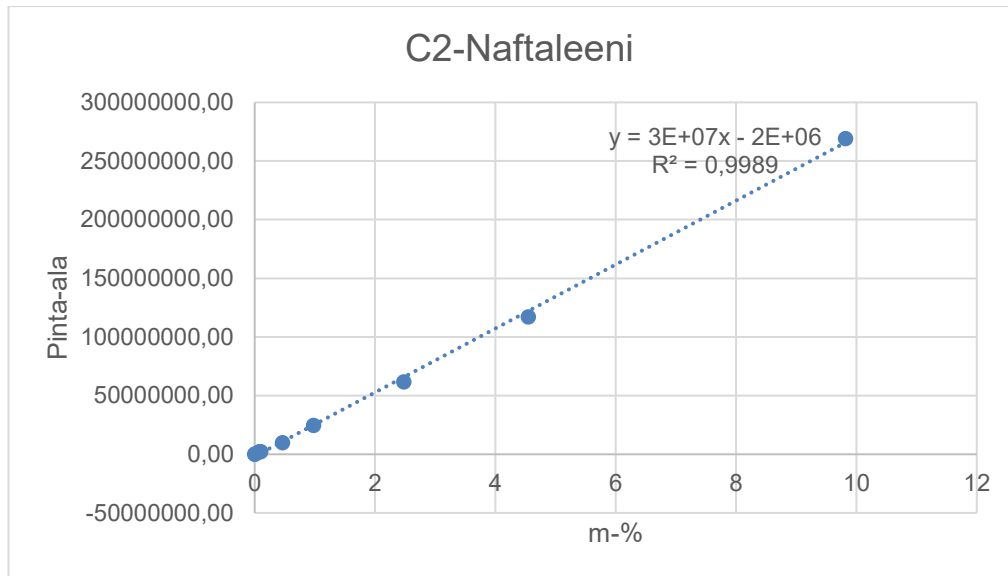
- 1 Hästbacka, Kaj. 1992. Neste öljystä muoveihin (3. painos). Espoo: Frenckellin Kirjanpaino Oy.
- 2 Fractional distillation. Verkkoaineisto. Earth site education. Luettu 20.6.2021.
- 3 Hästbacka, Kaj. 1992. Neste öljystä muoveihin (3. painos). Espoo: Frenckellin Kirjanpaino Oy.
- 4 Napari, Pirjo. 2012. Orgaaninen kemia (8. painos) Helsinki: Edita prima Oy.
- 5 Niiranen, Jukka. Kaasukromatografia. Luento materiaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Luettu 1.6.2021.
- 6 Opetushallitus. Kaasukromatografia. Verkkoaineisto. <[http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat\\_2-5\\_kaasukromatografia.htm](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.htm)>. Luettu 26.8.2021.
- 7 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5.uudistettu painos. Helsinki: Edita Prima Oy.
- 8 Shimadzu Corporation. 2012. GCxGC Handbook: Fundamental Principles of Comprehensive 2D GC. Japani.
- 9 J. Beens ja U.A.Th. Brinkman. 2005. Comprehensive two-dimensional gas chromatography a powerful and versatile technique Analyst. Verkkoaineisto. Luettu 29.5.2021.
- 10 Science Unfiltered. What is GCxGC. Verkkoaineisto. Luettu 1.6.2021.
- 11 Petroleum Science and Technology. A comparison of normal and reversed phase columns in oil analysis. 2014.< <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916466.2011.598896>>. Luettu 30.10.2021.
- 12 M.K. Kallio, Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Instrumental and Methodological Development, 2008. Väitöskirja, Helsingin yliopisto, Kemian laitos, Analyttisen kemian laboratorio. Luettu 20.10.2021.
- 13 Zoex Corporation. What is GCxGC. Verkkoaineisto. <<http://zoex.com/wp-content/uploads/2012/07/About-GCxGC-PDF-FINAL.pdf>> Luettu 27.9.2021.
- 13 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita Prima Oy.

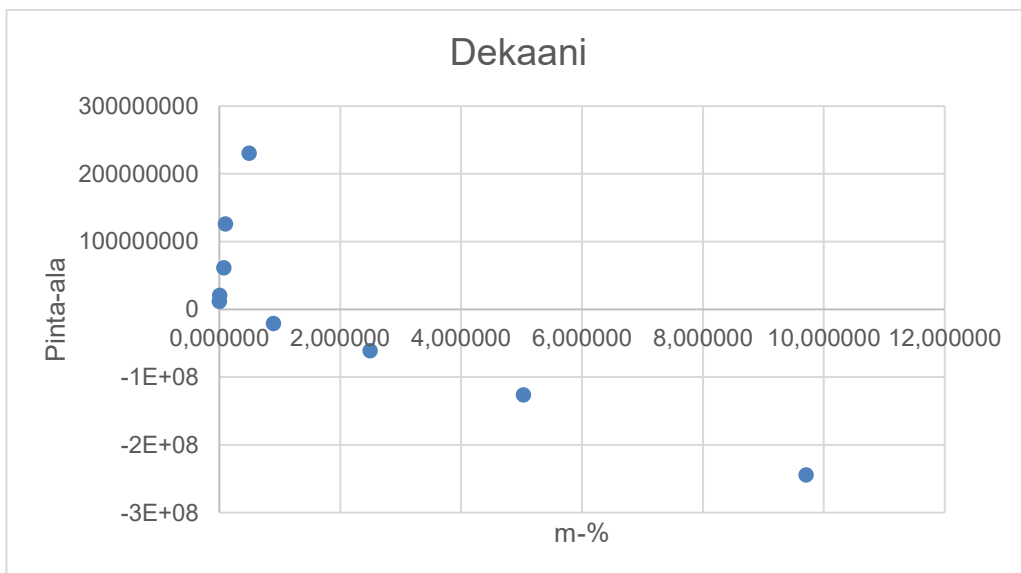
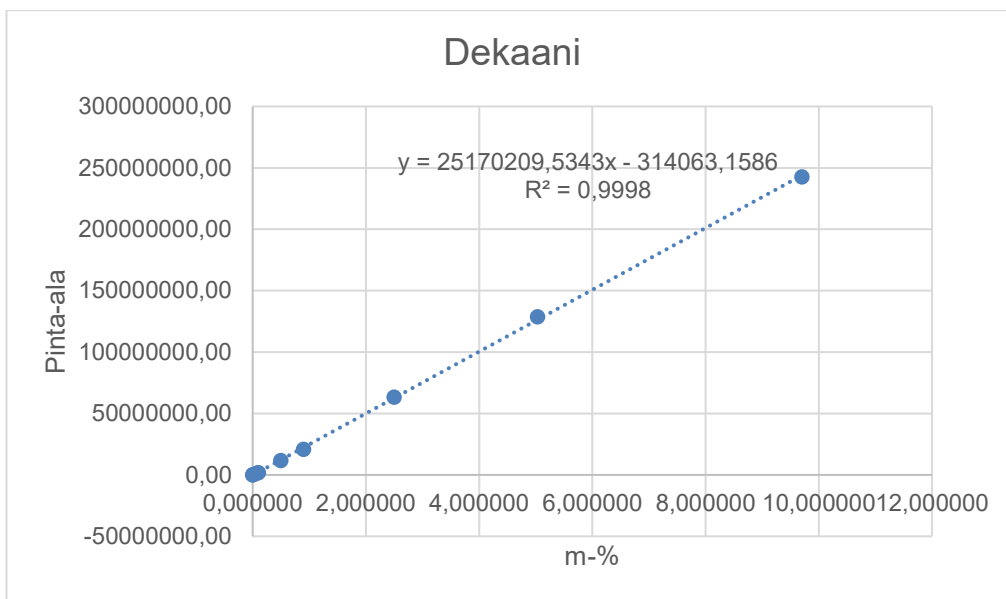
- 14 Ruismäki, Mia. Analyysimenetelmän validointi. Luento materiaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Luettu 1.6.2021.
- 15 Ruismäki, Mia. Laadunvalvonta projekti. Luento materiaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Luettu 1.6.2021.
- 16 Tilastomatematiikka. Tilastomatematiikan peruskurssi. Verkkoaineisto. 9.12.2010. Luettu 15.7.2021.

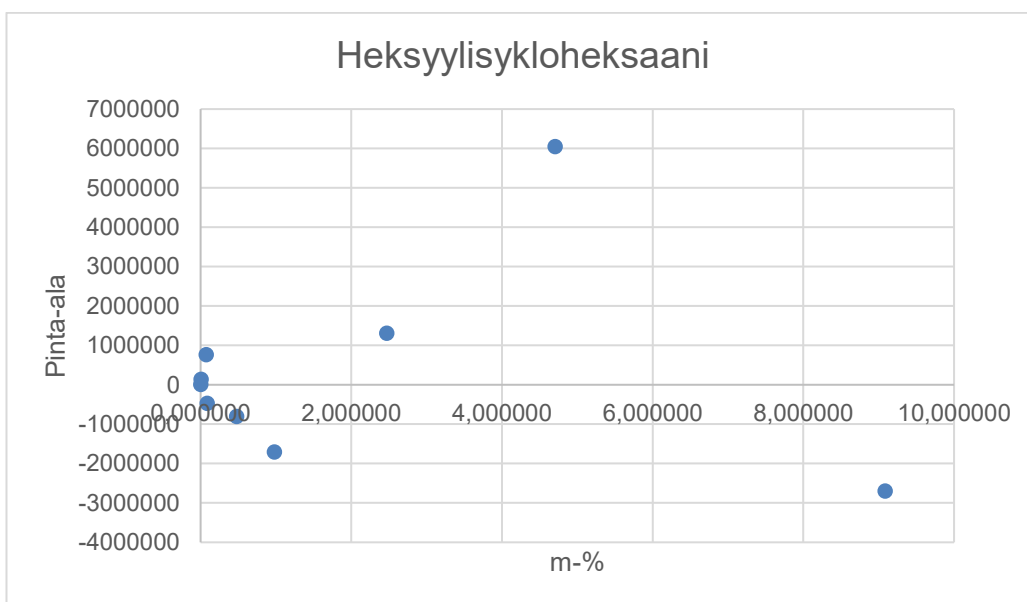
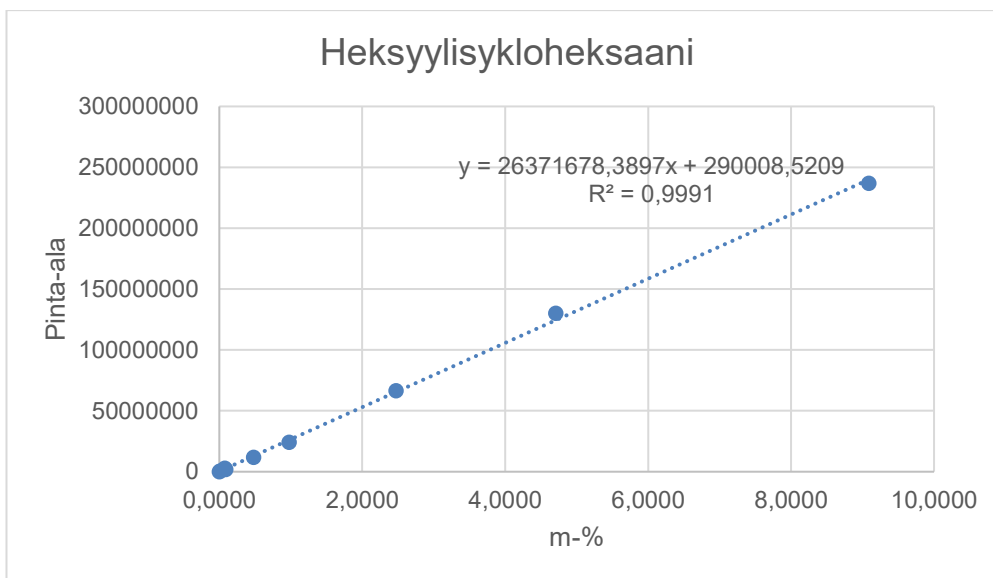
## Liite 1. Rinkkaisnäytteiden tulokset

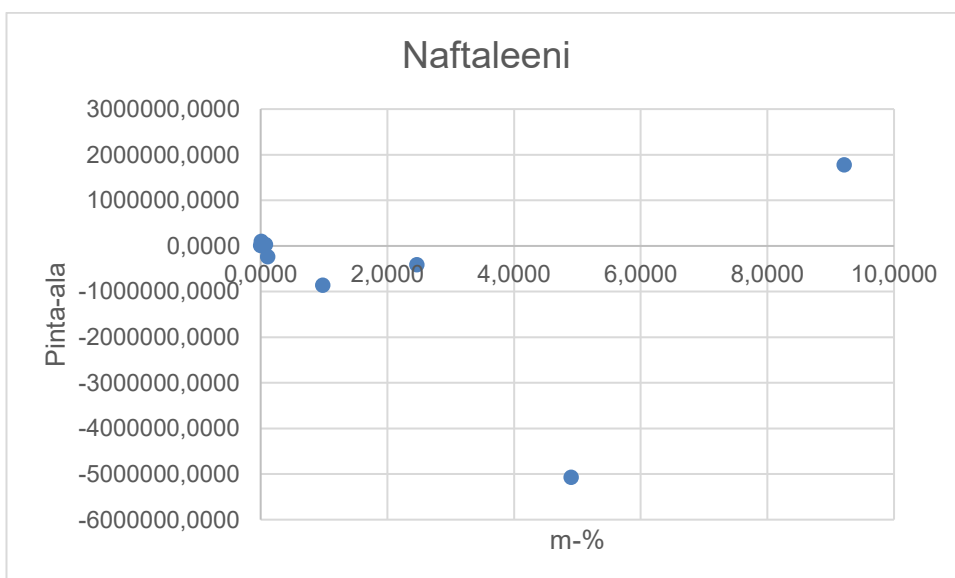
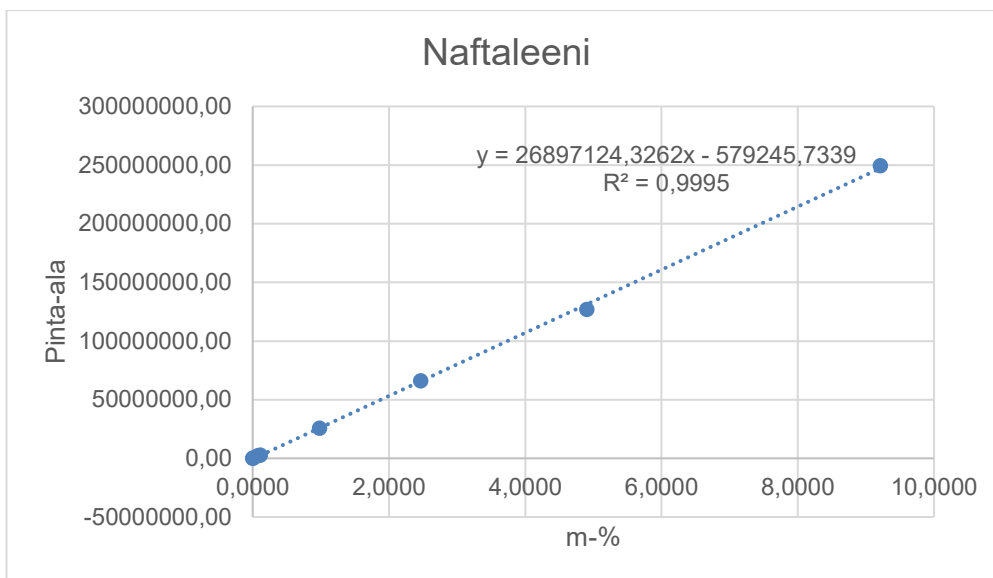
Näyte	nP wt-%		iP wt-%		N wt-%		A wt-%	
A	4,177214	3,925264	95,40475	95,65616	0,316266	0,322718		
A	3,377018	2,803923	95,65671	96,47588	0,966271	0,720194		
A	9,174635	9,682183	90,77262	90,13654	0,052749	0,181278		
B	17,3548	16,69889	20,53065	19,34251	40,30327	41,09873	21,81127	22,85987
B	17,83287	16,46233	30,01364	27,65647	33,34816	34,53665	18,80533	21,34455
B	30,3323	31,24886	59,87294	60,16511	56,09281	53,6696	0,013313	0,019046
C	6,283414	6,390834	92,09141	91,82925	1,607844	1,765677	0,017334	0,014236
C	8,777138	8,554369	90,41438	90,64802	0,784637	0,785651	0,023846	0,011958
C	4,197247	4,763777	94,42164	94,00669	1,315581	1,156191	0,065533	0,073341
D	5,031973	4,848112	93,25315	93,41021	1,64351	1,628315	0,068875	0,103792
D	2,793115	2,628061	94,78756	94,94191	2,248534	2,280742	0,170794	0,145779
D	1,837027	1,789577	96,97569	97,03799	1,185796	1,16764	0,001491	0,004797
E	2,543308	2,695263	95,68213	95,43496	1,762314	1,856151	0,012248	0,013624
F	18,15893	18,23426	20,83498	20,80355	43,26174	43,28855	17,74435	17,67364
G	3,051928	3,760337	95,83535	95,29021	1,071312	0,920712	0,037548	0,023031
G	25,97427	26,1334	19,56216	19,47614	35,99493	35,78271	18,46864	18,60774
H	3,464913	3,745629	95,44294	95,14609	1,018817	1,084672	0,032689	0,02361
I	3,356545	4,024576	95,59155	94,87503	1,031392	1,072991	0,020508	0,027399
J	25,63169	24,79804	19,94714	18,92029	36,0662	36,89441	18,35497	19,38726
J	23,88399	24,04023	23,21981	23,38142	34,47657	34,14524	18,41964	18,43311
K	18,75905	19,13919	22,19782	21,48395	43,87919	44,21668	15,16394	15,16018
L	4,453816	4,763487	95,01806	94,72304	0,525617	0,507748		
L	4,780358	4,807492	94,76024	94,70648	0,453404	0,480975		
M	26,479	26,04144	69,71075	69,79805				
N	3,559568	4,700543	96,13183	94,54969	0,281394	0,721473	0,027211	0,028292
N	88,66941	89,3165	10,58737	10,13865	0,5383	0,491552	0,013458	0,017385
N	3,029849	3,221747	58,91072	58,99288	36,42005	36,30929	1,443993	1,285668
N	2,874317	3,06272	37,61435	37,77696	37,28689	37,0339	0,775678	0,73289

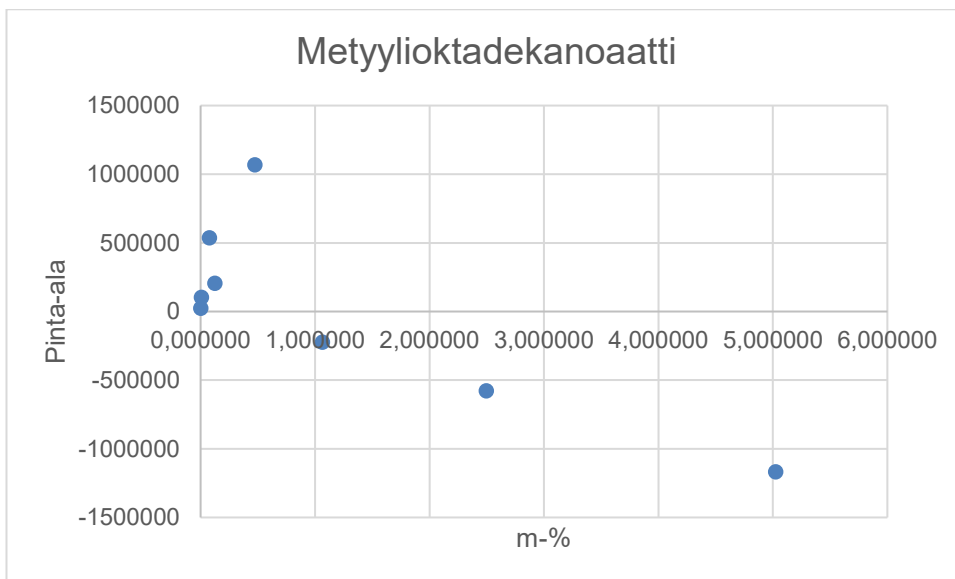
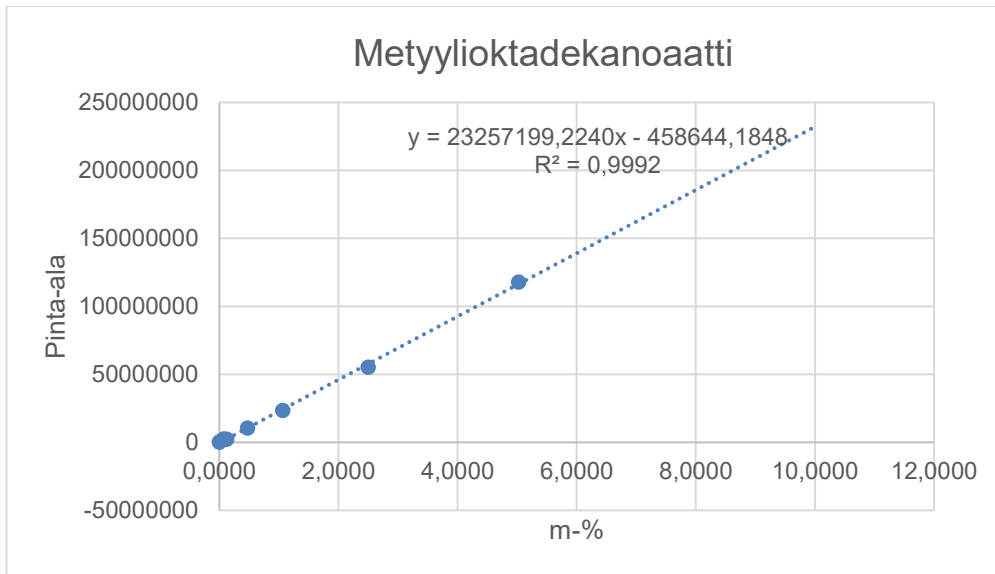
## Liite 2. Lineaarisuuden tulokset



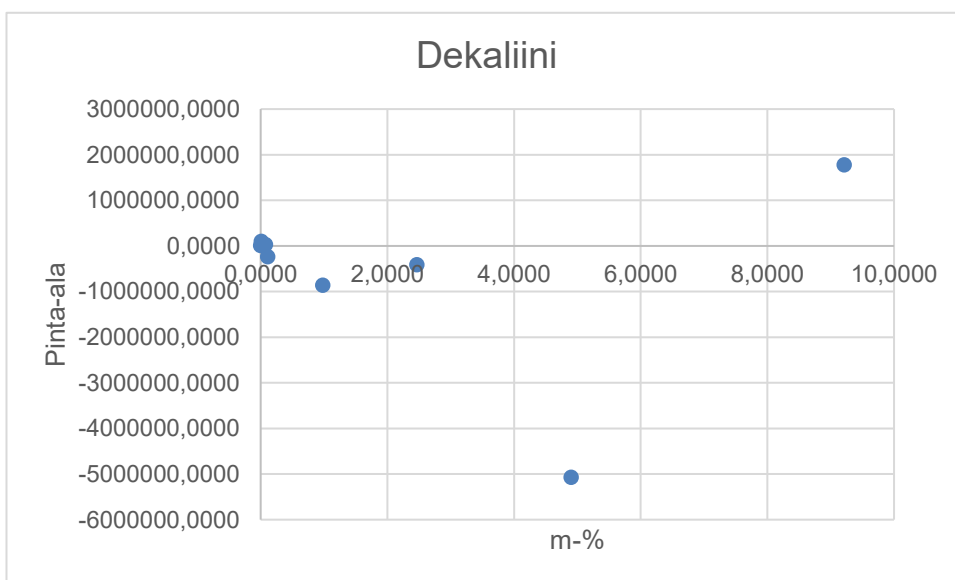
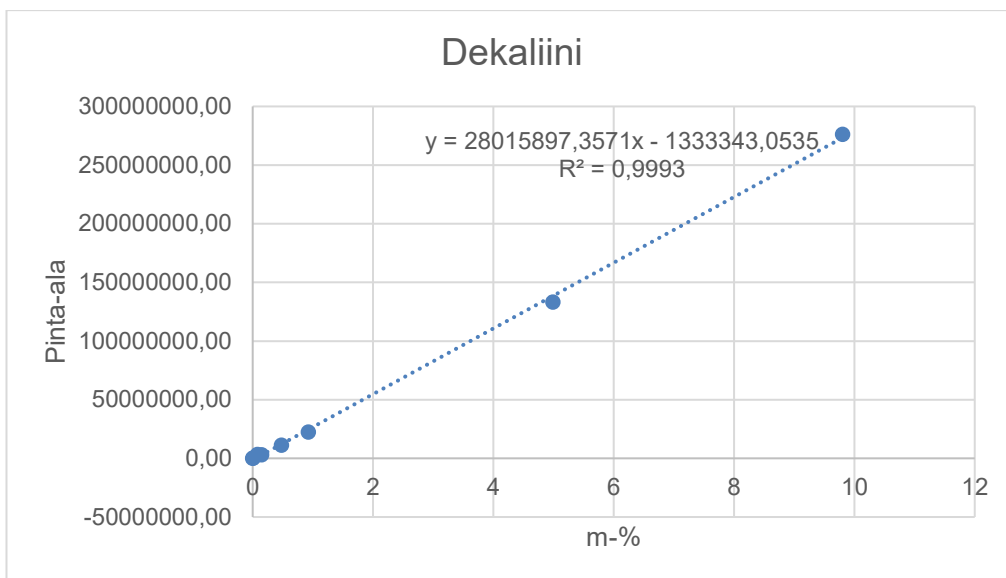


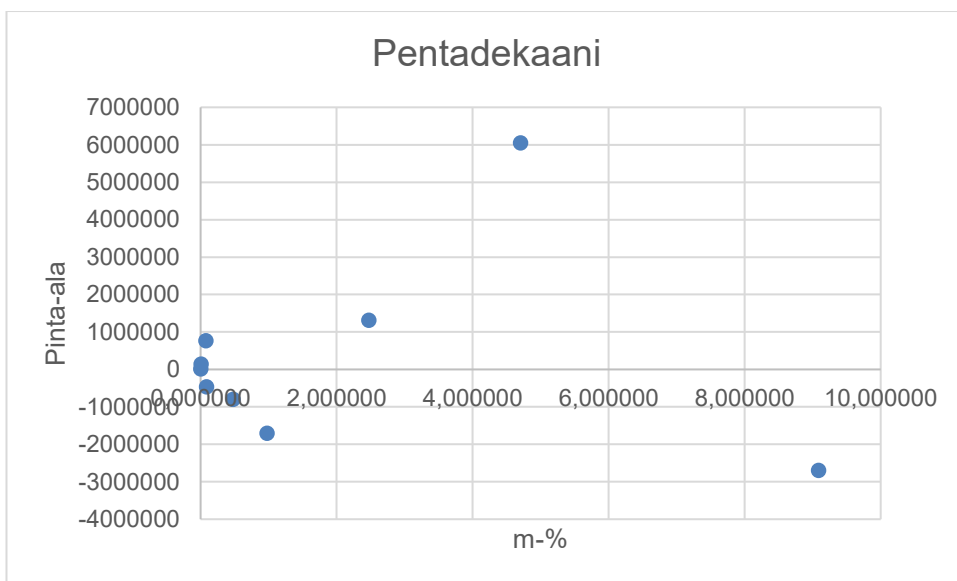
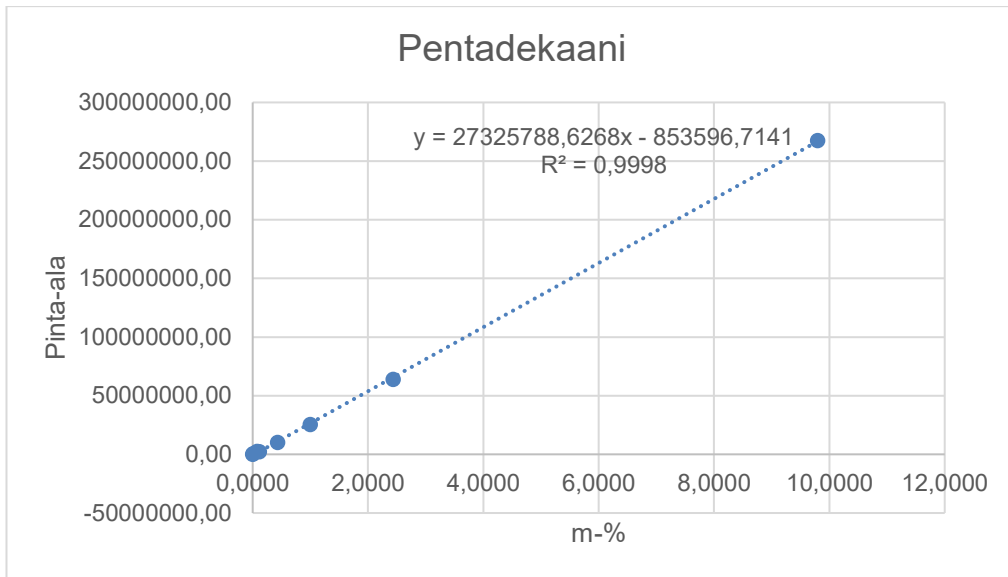












## Liite 3. Mittausepävarmuus (MuKit-ohjelman tulokset)

## MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Group type analysis of middle distillates and jet fuels by GCxGC-FID	20/10/2021																														
1	Specify Measurand	Measurand: wt-% Measurand: wt-% Concentration range: 1-100 wt-% Sample Type (Matrix): Middle distillates and other hydrocarbon mixtures (boiling point 350 C) Analysis Principle (Analyzer etc.): Analyte: n-paraffins (n-c15) and i-paraffins Sample preparation: Neat sample																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<b>A: Control samples</b> Sample Type (Matrix): Fossil diesel Period of measurements: 04/09/2019-30/03/2020 Number of control samples: 14 Average concentration: 16,38571 wt-% Standard deviation, $s_{Rw}$ : 12,6933 %  <b>B: Routine replicate samples</b> Period of measurements: 07/11/2019-20/08/2020 Number of routine replicate series: 55 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 1,8133-97,00684 wt-% Pooled standard deviation, $s_r$ : 4,9106 %  $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2}$ : 13,6101 %																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<b>Method and laboratory bias from certified reference material</b> Different certified reference materials count, $N$ : 2 <table border="1" data-bbox="842 1397 1410 1890"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, <math>c_{ref,i}</math></td> <td>1,8159 wt-%</td> <td>1,7394 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref,i})</math></td> <td>0,3000 %</td> <td>0,3000 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, <math>c_i</math></td> <td>1,95385 wt-%</td> <td>1,97982 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, <math>s_{bias}</math></td> <td>10,4704 %</td> <td>11,3153 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, <math>n_i</math></td> <td>16</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td><math>bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%</math></td> <td>7,5968 %</td> <td>13,8220 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td>Decane</td> <td>Pentadecane</td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>Reference 2</td> <td>Reference 2</td> </tr> </tbody> </table>	i	1	2	Certified concentration, $c_{ref,i}$	1,8159 wt-%	1,7394 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,3000 %	0,3000 %	Measured concentration, $c_i$	1,95385 wt-%	1,97982 wt-%	Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	10,4704 %	11,3153 %	Number of Measurements, $n_i$	16	15	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	7,5968 %	13,8220 %	Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	Sample Type (Matrix)	Decane	Pentadecane	Additional information	Reference 2	Reference 2	
i	1	2																															
Certified concentration, $c_{ref,i}$	1,8159 wt-%	1,7394 wt-%																															
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,3000 %	0,3000 %																															
Measured concentration, $c_i$	1,95385 wt-%	1,97982 wt-%																															
Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	10,4704 %	11,3153 %																															
Number of Measurements, $n_i$	16	15																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	7,5968 %	13,8220 %																															
Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021																															
Sample Type (Matrix)	Decane	Pentadecane																															
Additional information	Reference 2	Reference 2																															

		$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} : 0,3000 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 11,1526 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 11,1566 \%$
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 13,6101 \%$ $u(bias) = 11,1566 \%$
5	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 17,5984 \%$
6	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 35,20 \%$

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Group type analysis of middle distillates and jet fuels by GCxGC-FID	20/10/2021																														
1	Specify Measurand	<p>Measurand: wt-%                      Measurand: wt-%                      Concentration range: 10-100 wt-%                      Sample Type (Matrix): Middle distillates and other hydrocarbon mixtures (boiling point 350 C)                      Analysis Principle (Analyzer etc.): Analyte: i-paraffins                      Sample preparation: Neat sample</p>																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p><b>A: Control samples</b>                      Sample Type (Matrix): Fossil diesel                      Period of measurements: 04/09/2019-30/03/2020                      Number of control samples: 14                      Average concentration: 10,89286 wt-%                      Standard deviation, <math>s_{Rw}</math>: 9,4686 %</p> <p><b>B: Routine replicate samples</b>                      Period of measurements: 07/11/2019-20/08/2020                      Number of routine replicate series: 28                      Number of parallell measurements: 2                      Concentration range: 10,36301-97,00684 wt-%                      Pooled standard deviation, <math>s_r</math>: 1,7240 %</p> <p><math>u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2}</math>: 9,6243 %</p>																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p><b>Method and laboratory bias from certified reference material</b>                      Different certified reference materials count, <math>N</math>: 2</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, <math>c_{ref\ i}</math></td> <td>1,8159 wt-%</td> <td>1,7394 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref\ i})</math></td> <td>0,3000 %</td> <td>0,3000 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, <math>c_i</math></td> <td>1,90935 wt-%</td> <td>1,93399 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, <math>s_{bias}</math></td> <td>5,4674 %</td> <td>7,3330 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, <math>n_i</math></td> <td>15</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td><math>Bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%</math></td> <td>5,1462 %</td> <td>11,1872 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> <td>30/10/2019-14/04/2021</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td>Decane</td> <td>Pentadecane</td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>Reference 2</td> <td>Reference 2</td> </tr> </tbody> </table>	i	1	2	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	1,8159 wt-%	1,7394 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,3000 %	0,3000 %	Measured concentration, $c_i$	1,90935 wt-%	1,93399 wt-%	Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	5,4674 %	7,3330 %	Number of Measurements, $n_i$	15	14	$Bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	5,1462 %	11,1872 %	Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	30/10/2019-14/04/2021	Sample Type (Matrix)	Decane	Pentadecane	Additional information	Reference 2	Reference 2	
i	1	2																															
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	1,8159 wt-%	1,7394 wt-%																															
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,3000 %	0,3000 %																															
Measured concentration, $c_i$	1,90935 wt-%	1,93399 wt-%																															
Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	5,4674 %	7,3330 %																															
Number of Measurements, $n_i$	15	14																															
$Bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	5,1462 %	11,1872 %																															
Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	30/10/2019-14/04/2021																															
Sample Type (Matrix)	Decane	Pentadecane																															
Additional information	Reference 2	Reference 2																															

		$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} : 0,3000 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 8,7074 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 8,7125 \%$
<b>4</b>	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 9,6243 \%$ $u(bias) = 8,7125 \%$
<b>5</b>	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 12,9821 \%$
<b>6</b>	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 25,97 \%$

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Group type analysis of middle distillates and jet fuels by GCxGC-FID	21/10/2021																														
1	Specify Measurand	Measurand: wt-% Measurand: wt-% Concentration range: 0,1-1 wt-% Sample Type (Matrix): Middle distillates and other hydrocarbon mixtures (boiling point 350 C) Analysis Principle (Analyzer etc.): Analyte: Naphthene Sample preparation: Neat sample																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p><b>A: Control samples</b>                      Sample Type (Matrix): Fossil diesel                      Period of measurements: 04/09/2019-30/03/2020                      Number of control samples: 34                      Average concentration: 0,30221 wt-%                      Standard deviation, <math>s_{RW}</math>: 0,04961 wt-%</p> <p><b>B: Routine replicate samples</b>                      Period of measurements: 31/10/2019-13/08/2020                      Number of routine replicate series: 8                      Number of parallell measurements: 2                      Concentration range: 0,11701-0,84323 wt-%                      Pooled standard deviation, <math>s_r</math>: 0,13087 wt-%</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} : 0,1400 \text{ wt-}\%$																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p><b>Method and laboratory bias from certified reference material</b>                      Different certified reference materials count, <math>N</math>: 2</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, <math>c_{ref\ i}</math></td> <td>0,2493 wt-%</td> <td>0,344 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref\ i})</math></td> <td>0,0019 wt-%</td> <td>0,0020 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, <math>c_i</math></td> <td>0,25746 wt-%</td> <td>0,34696 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, <math>s_{bias}</math></td> <td>0,0175 wt-%</td> <td>0,0227 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, <math>n_i</math></td> <td>17</td> <td>17</td> </tr> <tr> <td><math>bias_i = c_i - c_{ref\ i}</math></td> <td>0,0082 wt-%</td> <td>0,0030 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td>Hexylcyclohexane</td> <td>Decalin</td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		i	1	2	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,2493 wt-%	0,344 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0019 wt-%	0,0020 wt-%	Measured concentration, $c_i$	0,25746 wt-%	0,34696 wt-%	Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	0,0175 wt-%	0,0227 wt-%	Number of Measurements, $n_i$	17	17	$bias_i = c_i - c_{ref\ i}$	0,0082 wt-%	0,0030 wt-%	Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	Sample Type (Matrix)	Hexylcyclohexane	Decalin	Additional information		
i	1	2																															
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,2493 wt-%	0,344 wt-%																															
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0019 wt-%	0,0020 wt-%																															
Measured concentration, $c_i$	0,25746 wt-%	0,34696 wt-%																															
Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	0,0175 wt-%	0,0227 wt-%																															
Number of Measurements, $n_i$	17	17																															
$bias_i = c_i - c_{ref\ i}$	0,0082 wt-%	0,0030 wt-%																															
Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021																															
Sample Type (Matrix)	Hexylcyclohexane	Decalin																															
Additional information																																	

		$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref_i})}{N} : 0,0020 \text{ wt-\%}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 0,0061 \text{ wt-\%}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 0,0064 \text{ wt-\%}$
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,1400 \text{ wt-\%}$ $u(bias) = 0,0064 \text{ wt-\%}$
5	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,1401 \text{ wt-\%}$
6	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 0,29 \text{ wt-\%}$



MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Group type analysis of middle distillates and jet fuels by GCxGC-FID	20/10/2021																																																		
1	Specify Measurand	Measurand: wt-% Measurand: wt-% Concentration range: 0,01-0,2 wt-% Sample Type (Matrix): Middle distillates and other hydrocarbon mixtures (boiling point 350 C) Analysis Principle (Analyzer etc.): Analyte:Aromatics Sample preparation: Neat sample																																																			
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p><b>A: Control samples</b>                      Sample Type (Matrix): Fossil diesel                      Period of measurements: 04/09/2019-30/03/2020                      Number of control samples: 47                      Average concentration: 0,27914 wt-%                      Standard deviation, <math>S_{Rw}</math>: 0,01169 wt-%</p> <p><b>B: Routine replicate samples</b>                      Period of measurements: 13/12/2019-20/08/2020                      Number of routine replicate series: 11                      Number of parallel measurements: 2                      Concentration range: 0,00314-0,15829 wt-%                      Pooled standard deviation, <math>S_r</math>: 0,01054 wt-%</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} : 0,0157 \text{ wt-}\%$																																																			
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p><b>Method and laboratory bias from certified reference material</b>                      Different certified reference materials count, <math>N : 4</math></p> <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>0,2656 wt-%</td> <td>0,2499 wt-%</td> <td>0,2528 wt-%</td> <td>0,3097 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref i})</math></td> <td>0,0020 wt-%</td> <td>0,0019 wt-%</td> <td>0,0019 wt-%</td> <td>0,0020 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, <math>c_i</math></td> <td>0,27709 wt-%</td> <td>0,27269 wt-%</td> <td>0,28311 wt-%</td> <td>0,34413 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, <math>S_{bias}</math></td> <td>0,0074 wt-%</td> <td>0,0113 wt-%</td> <td>0,0226 wt-%</td> <td>0,0143 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, <math>n_i</math></td> <td>18</td> <td>18</td> <td>18</td> <td>17</td> </tr> <tr> <td><math>bias_i = c_i - c_{ref i}</math></td> <td>0,0115 wt-%</td> <td>0,0228 wt-%</td> <td>0,0303 wt-%</td> <td>0,0344 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td>Toluene</td> <td>Naphthalene</td> <td>C2-naphthalene</td> <td>1,2,4,5-tetramethylbenzene</td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>Reference 1</td> <td>Reference 1</td> <td>Reference 1</td> <td>Reference 1</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} : 0,0020 \text{ wt-}\%$		i	1	2	3	4	Certified concentration, $c_{ref i}$	0,2656 wt-%	0,2499 wt-%	0,2528 wt-%	0,3097 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0,0020 wt-%	0,0019 wt-%	0,0019 wt-%	0,0020 wt-%	Measured concentration, $c_i$	0,27709 wt-%	0,27269 wt-%	0,28311 wt-%	0,34413 wt-%	Standard deviation of measured concentration, $S_{bias}$	0,0074 wt-%	0,0113 wt-%	0,0226 wt-%	0,0143 wt-%	Number of Measurements, $n_i$	18	18	18	17	$bias_i = c_i - c_{ref i}$	0,0115 wt-%	0,0228 wt-%	0,0303 wt-%	0,0344 wt-%	Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	Sample Type (Matrix)	Toluene	Naphthalene	C2-naphthalene	1,2,4,5-tetramethylbenzene	Additional information	Reference 1	Reference 1	Reference 1	Reference 1
i	1	2	3	4																																																	
Certified concentration, $c_{ref i}$	0,2656 wt-%	0,2499 wt-%	0,2528 wt-%	0,3097 wt-%																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0,0020 wt-%	0,0019 wt-%	0,0019 wt-%	0,0020 wt-%																																																	
Measured concentration, $c_i$	0,27709 wt-%	0,27269 wt-%	0,28311 wt-%	0,34413 wt-%																																																	
Standard deviation of measured concentration, $S_{bias}$	0,0074 wt-%	0,0113 wt-%	0,0226 wt-%	0,0143 wt-%																																																	
Number of Measurements, $n_i$	18	18	18	17																																																	
$bias_i = c_i - c_{ref i}$	0,0115 wt-%	0,0228 wt-%	0,0303 wt-%	0,0344 wt-%																																																	
Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021																																																	
Sample Type (Matrix)	Toluene	Naphthalene	C2-naphthalene	1,2,4,5-tetramethylbenzene																																																	
Additional information	Reference 1	Reference 1	Reference 1	Reference 1																																																	

		$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 0,0262 \text{ wt-}\%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 0,0263 \text{ wt-}\%$
<b>4</b>	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,0157 \text{ wt-}\%$ $u(bias) = 0,0263 \text{ wt-}\%$
<b>5</b>	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,0307 \text{ wt-}\%$
<b>6</b>	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 0,07 \text{ wt-}\%$

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Group type analysis of middle distillates and jet fuels by GCxGC-FID	19/11/2021															
1	Specify Measurand	Measurand: wt-% Measurand: wt-% Concentration range: 15-22 wt-% Sample Type (Matrix): Middle distillates and other hydrocarbon mixtures (boiling point 350 C) Analysis Principle (Analyzer etc.): Analyte:Aromatics Sample preparation: Neat sample																
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p><b>A: Control samples</b></p> Period of measurements: 04/09/2019-30/03/2020 Number of control samples: 14 Average concentration: 16,55 wt-% Standard deviation, $S_{RW}$ : 4,2577 %																
		<p><b>B: Routine replicate samples</b></p> Period of measurements: 07/11/2019-20/08/2020 Number of routine replicate series: 7 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 15,16206-22,33557 wt-% Pooled standard deviation, $S_r$ : 3,8977 %																
		$u(R_w) = \sqrt{S_{RW}^2 + S_r^2} : 5,7723 \%$																
		<p><b>Method and laboratory bias from certified reference material</b></p> 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>1,7239 wt-%</td> <td>1,96 wt-%</td> <td>1,9022 wt-%</td> <td>1,8008 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref i})</math></td> <td>0,3000 %</td> <td>0,3000 %</td> <td>0,3000 %</td> <td>0,3000 %</td> </tr> </tbody> </table>	i	1	2	3	4	Certified concentration, $c_{ref i}$	1,7239 wt-%	1,96 wt-%	1,9022 wt-%	1,8008 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0,3000 %	0,3000 %	0,3000 %	0,3000 %	
i	1	2	3	4														
Certified concentration, $c_{ref i}$	1,7239 wt-%	1,96 wt-%	1,9022 wt-%	1,8008 wt-%														
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0,3000 %	0,3000 %	0,3000 %	0,3000 %														

3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Measured concentration, $c_i$	1,89574 wt-%	2,09696 wt-%	2,06143 wt-%	1,7838 wt-%
		Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	13,1717 %	12,3908 %	11,8119 %	8,0149 %
		Number of Measurements, $n_i$	16	16	15	15
		$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	9,9681 %	6,9878 %	8,3708 %	-0,9440 %
		Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021
		Sample Type (Matrix)	C2-naphthalene	Naphthalene	1,2,4,5-tetramethylbenzene	Toluene
		Additional information	Reference 2	Reference 2	Reference 2	Reference 2
		$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref,i})}{N} : 0,3000 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 7,4019 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 7,4080 \%$				
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 5,7723 \%$ $u(bias) = 7,4080 \%$				
5	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 9,3914 \%$				
6	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 18,79 \%$				

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Group type analysis of middle distillates and jet fuels by GCxGC-FID	19/11/2021																														
1	Specify Measurand	Measurand: wt-% Measurand: wt-% Concentration range: 1-44 wt-% Sample Type (Matrix): Middle distillates and other hydrocarbon mixtures (boiling point 350 C) Analysis Principle (Analyzer etc.): Analyte: Naphthene Sample preparation: Neat sample																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p><b>A: Control samples</b>                      Period of measurements: 04/09/2019-30/03/2020                      Number of control samples: 14                      Average concentration: 28,89286 wt-%                      Standard deviation, <math>S_{Rw}</math>: 5,3712 %</p> <p><b>B: Routine replicate samples</b>                      Period of measurements: 07/11/2019-20/08/2020                      Number of routine replicate series: 16                      Number of parallell measurements: 2                      Concentration range: 0,99601-44,04794 wt-%                      Pooled standard deviation, <math>S_r</math>: 4,3034 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} : 6,8825 \%$																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p><b>Method and laboratory bias from certified reference material</b>                      Different certified reference materials count, <math>N</math>: 2</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, <math>c_{ref i}</math></td> <td>1,7155 wt-%</td> <td>1,7636 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref i})</math></td> <td>0,3000 %</td> <td>0,3000 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, <math>c_i</math></td> <td>1,70134 wt-%</td> <td>1,78084 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, <math>S_{bias}</math></td> <td>10,1816 %</td> <td>11,0042 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, <math>n_i</math></td> <td>16</td> <td>16</td> </tr> <tr> <td><math>bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%</math></td> <td>-0,8254 %</td> <td>0,9776 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> <td>15/10/2019-14/04/2021</td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td>Decalin</td> <td>Hexylcyclohexane</td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>Reference 2</td> <td>Reference 2</td> </tr> </tbody> </table>	i	1	2	Certified concentration, $c_{ref i}$	1,7155 wt-%	1,7636 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0,3000 %	0,3000 %	Measured concentration, $c_i$	1,70134 wt-%	1,78084 wt-%	Standard deviation of measured concentration, $S_{bias}$	10,1816 %	11,0042 %	Number of Measurements, $n_i$	16	16	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-0,8254 %	0,9776 %	Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021	Sample Type (Matrix)	Decalin	Hexylcyclohexane	Additional information	Reference 2	Reference 2	
i	1	2																															
Certified concentration, $c_{ref i}$	1,7155 wt-%	1,7636 wt-%																															
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	0,3000 %	0,3000 %																															
Measured concentration, $c_i$	1,70134 wt-%	1,78084 wt-%																															
Standard deviation of measured concentration, $S_{bias}$	10,1816 %	11,0042 %																															
Number of Measurements, $n_i$	16	16																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-0,8254 %	0,9776 %																															
Period of measurements	15/10/2019-14/04/2021	15/10/2019-14/04/2021																															
Sample Type (Matrix)	Decalin	Hexylcyclohexane																															
Additional information	Reference 2	Reference 2																															

		$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} : 0,3000 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 0,9047 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 0,9531 \%$
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 6,8825 \%$ $u(bias) = 0,9531 \%$
5	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 6,9482 \%$
6	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 13,90 \%$