

# **Uusiutuvat raaka-aineet nestemäisissä polttoaineissa ja niiden analytiikka**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

6.2.2021

Alli Koskinen

## TIIVISTELMÄ

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa esitellään tällä hetkellä käytössä olevat ja nestemäiset biopolttoaineet ja uusiutuvat polttoaineet sekä prosessit, joilla niitä valmistetaan tällä hetkellä tai ajatellaan tulevaisuudessa voitavan valmistaa. Lisäksi käydään läpi nestemäisten uusiutuvien polttoaineiden ja biopolttoaineiden valmistukseen soveltuvia raaka-aineita. Myös uusiutuvien polttoaineiden ja biopolttoaineiden tuotantoon motivoivia tekijöitä sekä toisaalta siihen liittyviä haasteita analysoidaan. Lopuksi esitellään polttoainetuotteiden ja niiden raaka-aineiden alkuaineanalytiikkaan soveltuvia menetelmiä sekä näytteenkäsittelyä. Tässä osiossa keskitytään erityisesti ICP-MS -tekniikkaan.

Kokeellinen osio koostuu kolmesta osiosta, joissa keskitytään polttoainetuotteiden ja niiden raaka-aineiden alkuaineanalytiikkaan ICP-MS -laitteella. Päätaivitteena on kahden eri analyysimenetelmän, ASTM D8110 ja NM 534, testaus ja kehittäminen. Ensimmäisessä osiossa pyritään parantamaan laitteen puhdistumista näytteiden välissä testaamalla eri pesuliuoksia ja -aikoja. Toisessa osiossa verrataan haihtuvien yhdisteiden saantoja analysoitaessa näytteet suoraan laimennettuna orgaaniseen liuottimeen sekä käytettäessä typpihaihdutusta mikroaaltohajotusta esikäsittelynä. Kolmannessa osiossa menetelmiä NM 534 ja ASTM D8110 testataan ja ne validoidaan 25 alkuaineen analyysiin neljälle eri fossiiliselle polttoainetuotteelle, kahdeksalle eri rasvalaadulle sekä mäntyöljypielle.

## ESIPUHE

Tämä tutkielma tehtiin yhteistyössä Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen ja Nesteen tutkimus ja kehitys -laboratorion kanssa. Kokeellinen osa suoritettiin Nesteellä Porvoossa sijaitsevassa R&D-laboratoriossa maaliskuun ja syyskuun välisenä aikana vuonna 2020. Kirjallinen osuus saatettiin loppuun syksyn 2020 aikana. Tiedonhaussa käytettiin muun muassa Google-Scholar -hakupalvelua ja Jyväskylän yliopiston kirjaston tietokantoja.

Päädyin tämän graduaiheen pariin, kun Neste etsi gradutyöntekijää menetelmänkehitystehtäviin, ja kiinnostuin hakuilmoituksesta. Lopullinen aiheen rajaus kokeelliseen osioon määräytyi Nesteen tarpeiden perusteella. Kirjallisessa osiossa halusin perehtyä erilaisiin uusiutuviin polttoaineisiin ja mahdollisuuksiin niiden valmistuksessa, sillä aihe on mielenkiintoinen sekä jatkuvasti kehittyvä, ja linkittyy mukavasti työn kokeellisen osuuteen.

Haluan kiittää ohjaajiani tutkija-asiantuntija Sonja Sirviötä Nesteeltä hyvästä ohjauksesta ja jatkuvasta läsnäolosta projektini aikana sekä professori Ari Väisästä Jyväskylän yliopistosta erityisesti kirjallisen osan kommentoinnista ja ideoinnista kanssani. Lisäksi haluan kiittää koko Nesteen porukkaa mukavasta työkokemuksesta ja hyvästä yhteishengestä.

# SISÄLLYSLUETTELO

KIRJALLINEN OSA .....	1
1 JOHDANTO.....	2
2 UUSIUTUVISTA POLTTOAINEISTA .....	4
2.1 KÄSITTEISTÄ.....	4
2.2 UUSIUTUVIIN POLTTOAINEISIIN LIITTYVÄT HAASTEET .....	4
2.3 BIOÖLJY.....	6
2.4 BIOETANOLI JA UUSIUTUVA ETANOLI .....	7
2.4.1 Biomassapohjaisen etanolin käyttö .....	7
2.4.2 Biomassapohjaisen etanolin raaka-aineet ja valmistus .....	8
2.4.3 Biomassapohjaisen etanolin ympäristövaikutukset.....	8
2.5 METANOLI .....	9
2.6 BIOMASSAPOHJAISET DIESELIT .....	10
2.6.1 Biodiesel.....	11
2.6.2 Uusiutuva diesel .....	12
2.7 UUSIUTUVA LENTOPOLTTOAINE .....	14
3 LIGNOSELLULOOSAT POLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEENA.....	16
3.1 SELLULOOSA.....	16
3.1.1 Etanolin valmistus selluloosasta .....	17
3.2 HEMISELLULOOSA .....	17
3.2.1 Hemiselluloosien eristäminen .....	18
3.2.2 Etanolin valmistus hemiselluloosasta.....	19
3.3 LIGNIINI.....	19
3.3.1 Ligniinin eristäminen .....	21
3.3.2 Polttoainetta ligniinistä.....	21
4 POLTTOAINEIDEN VALMISTUKSEEN SOVELTUVIA UUSIUTUVIA RAAKA-AINEITA .....	23
4.1 RASVAT BIOPOLTTOAINEIDEN JA UUSIUTUVIEN POLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEENA.....	23
4.1.1 Puhtaat rasvat .....	23
4.1.2 Jäte- ja tähderasvat .....	24
4.2 MUUT JÄTTEET JA TÄHTEET POLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEENA.....	24
4.2.1 Muovijätteet .....	24
4.2.2 Orgaaniset jätteet etanolin raaka-aineena.....	25
4.3 MIKROLEVÄT BIOPOLTTOAINEIDEN JA UUSIUTUVIEN POLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEENA .....	25
4.3.1 Mikrolevien kasvattaminen.....	26
4.3.2 Mikrolevien soveltuvuus polttoaineiden raaka-aineeksi .....	27
4.3.3 Rasvojen eristäminen mikrolevistä .....	28
4.3.4 Bioöljyä mikrolevistä .....	28
4.4 MÄNTYÖLJYPIKI BIOPOLTTOAINEIDEN JA UUSIUTUVIEN POLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEENA .....	29
5 POLTTOAINENÄYTTEIDEN ALKUAINESANALYTIKASTA.....	30

5.1	ICP-MS –TEKNIikka .....	30
5.1.1	Näytteen syöttö.....	31
5.1.2	Näytteen ionisointi .....	32
5.1.3	Näytteen kuljettaminen plasmasta massa-analysaattoriin .....	33
5.1.4	Massa-analysaattori.....	33
5.2	HÄIRIÖT ICP-MS -TEKNIKASSA .....	34
5.2.1	Spektraalihäiriöt .....	34
5.2.2	Matriisihäiriöt.....	35
5.3	POLTTOAINENÄYTTEIDEN ANALYSOINTI ICP-MS -TEKNIKALLA.....	35
5.3.1	Orgaaniseen liuottimeen laimennettujen näytteiden analysointi ICP-MS:lla .....	36
5.3.2	Näytteiden happohajotus ja analysointi ICP-MS:lla .....	37
6	POLTTOAINENÄYTTEIDEN ANALYTIikka .....	38
7	YHTEENVETO.....	39
	KOKEELLINEN OSA.....	41
8	JOHDANTO.....	42
8.1	KOKEISSA KÄYTETYT LAITTEET, VÄLINEET JA REAGENSsit .....	42
8.2	LIUKSET JA NIIDEN VALMISTUS .....	44
9	PESULIUOSTESTIT .....	47
9.1	TAUSTA.....	47
9.2	PESULIUOSTESTIEN SUORITUS.....	48
9.2.1	Pesuliuestestien suoritus: Eri liuottimien liuotuskyvystä .....	49
9.2.2	Testatut pesuliukset ja -ajat sekä pesuliuesten valmistus.....	51
9.3	PESULIUOSTESTIT: TULOSTEN TARKASTELU.....	56
9.4	PESULIUOSTESTIT: JOHTOPÄÄTÖKSET .....	59
10	BENSIININ HAIHTUVAT YHDISTEET.....	61
10.1	BENSIININ HAIHTUVAT YHDISTEET: TAUSTA .....	62
10.1.1	Testatut haihtuvat yhdisteet.....	62
10.2	BENSIININ HAIHTUVAT YHDISTEET: TYÖN SUORITUS .....	63
10.3	BENSIININ HAIHTUVAT YHDISTEET: TULOKSET .....	67
10.3.1	ASTM D8110 -menetelmällä mitatut tulokset .....	67
10.3.2	Vertailu menetelmillä NM 553-E ja NM 553-C saatuihin tuloksiin .....	70
10.3.3	Tulokset: ristikontaminaatio menetelmässä NM 553-C.....	71
10.4	BENSIININ HAIHTUVAT YHDISTEET: JOHTOPÄÄTÖKSET .....	72
11	ANALYYSIMENETELMIEN TESTAUS JA VALIDOINTI ERI NÄYTEMATRIISEILLE .....	74
11.1	TYÖN TAUSTA JA TARKOITUS.....	74
11.2	MENETELMÄN TARKKUUS JA TOISTETTAVUUS .....	76
11.3	MÄÄRITYSRAJAN TESTAUS JA VALIDOINTI .....	77
11.4	MENETELMÄN TESTAUS JA VALIDOINTI.....	77
11.5	TUTKITUT NÄYTEMATRIISIT.....	80

11.6	MENETELMÄN OPTIMOINTI ERI NÄYTEMATRIISEILLE .....	81
11.7	ERILAISTEN NÄYTEMATRIISIEN TOISTETTAVUUDEN TESTAUS JA VALIDOINTI .....	82
11.7.1	Tuotteiden tulokset, ASTM D8110 .....	83
11.7.2	Rasvojen tulokset, ASTM D8110M .....	86
11.7.3	Rasvojen tulokset, NM 534 .....	88
11.7.4	Mäntyöljyjen tulokset, NM 534 .....	91
11.7.5	Mäntyöljyjen tulokset, ASTM D8110M .....	93
11.8	ANALYYSIMENETELMIEN TESTAUS JA VALIDOINTI ERI NÄYTEMATRIISEILLE: JOHTOPÄÄTÖKSET .....	93
12	YHTEENVETO .....	95
	LÄHTEET .....	97
	LIITTEET .....	109

## KÄYTETYT LYHENTEET JA VIERASPERÄISET SANAT

<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry, induktiivisesti kytketty plasma -massaspektrometri
<b>FAME</b>	Fatty Acid Methyl Ester, rasvahappometyyliesteri
<b>FAEE</b>	Fatty Acid Ethyl Ester, rasvahappoetyyliesteri
<b>HVO</b>	Hydroprocessed Vegetable Oil, vetykäsitelty kasviöljy
<b>HEFA</b>	Hydrogenated Esters and Fatty Acids, hydrogenoidut esterit ja rasvahapot
<b>FTS</b>	Fischer-Tropsch Synthesis, Fisher-Tropsch -synteesi
<b>SCCO<sub>2</sub></b>	Supercritical carbon dioxide, superkriittinen hiilidioksidi
<b>Blank</b>	Nollanäyte
<b>STD</b>	Standardinäyte
<b>QC</b>	Quality control, laadunvalvontanäyte
<b>KL</b>	Kantaliuos
<b>VL</b>	Välilaimennos
<b>TOP</b>	Tall Oil Pitch, Mäntyöljypiki
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>NM</b>	Neste Method
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, induktiivisesti kytketty plasma -optinen emissiospektroskopia
<b>FAAS</b>	Flame Atomic Absorption Spectrometry, liekkiatomiabsorptiospektrometria
<b>ETAAS</b>	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, elektrotermaalinen atomiabsorptiospektrometria
<b>GAS</b>	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, grafiittiuniatomiabsorptiospektrometria
<b>PDMS</b>	polydimethylsiloxane, polydimetyylisiloksaani
<b>LOD</b>	Limit of Detection, toteamisraja
<b>LOQ</b>	Limit of Quantification, määrittämisraja
<b>USN</b>	Ultrasonic nebulizer, ultraäänisumutin
<b>DIHEN</b>	Direct injection high efficiency nebulizer, suoran injektioinnin korkean tehokkuuden sumutin
<b>WCOME</b>	Waste cooking oil methyl ester, jätapaistorasvametyyliesteri

## **KIRJALLINEN OSA**



# 1 JOHDANTO

Maapallon väkiluvun kasvaessa, elintason noustessa ja liikenteen lisääntyessä myös polttoaineiden käyttö lisääntyy jatkuvasti. Raakaöljy, perinteisten fossiilisten polttoaineiden raaka-aine kuitenkin vähenee jatkuvasti. Se on myös sijoittunut maapallolla vain tietyille alueille, minkä vuoksi esimerkiksi erilaiset poliittiset tilanteet saattavat heikentää raakaöljyn saatavuutta tai nostaa sen hintaa toisilla alueilla.<sup>2</sup> Fossiilisten polttoaineiden käyttö vapauttaa hiilidioksidia ilmakehään, mikä voimistaa ilmastonmuutosta. Tämän vuoksi jo vuosikymmeniä sitten on alettu kehittää vaihtoehtoisia ratkaisuja fossiilisille polttoaineteollisuudelle.

Biomassapohjaisten polttoaineiden kehittäminen vähentää riippuvuutta fossiilisista polttoaineista.<sup>1</sup> Biopolttoaineilla ja uusiutuvilla polttoaineilla tarkoitetaan biomassasta<sup>2</sup> sekä erilaisista jätteistä ja tähteistä valmistettuja polttoaineita. Käsite biomassassa sisältää kaikki kasvit, maa- ja metsätalouden sekä teollisuuden tähteet, orgaaniset jätteet ja eläinten jätökset. Biomassaa ovat kasvien lisäksi siis myös esimerkiksi levät, jätevedet, jätevedenpuhdistamon liete ja mustalipeä, jota syntyy selluteollisuuden sivutuotteena.<sup>3</sup> Biomassan sisältämä energia on syntynyt fotosynteesin tuotteena ja varastoitunut orgaaniseen ainekseen kemiallisin sidoksin.<sup>4</sup>

Siirtyminen fossiilisista polttoaineista uusiutuviin on kallista ja kuluttaa paljon energiaa, koska on luotava uutta infrastruktuuria. Kyseessä on kuitenkin kertaluontoinen kustannus. Monella öljy-yhtiöllä siirtymisprosessi onkin jo käynnissä.<sup>2</sup> Uusiutuvien polttoaineiden tuotanto on vielä lapsen kengissä, mutta sen tutkimukseen ja kehitykseen investoidaan jatkuvasti enemmän resursseja. Parhaassa mahdollisessa tapauksessa tulevaisuudessa olisi esimerkiksi sellutehtaan yhteyteen integroituja biojalostamoita, joissa valmistettaisiin uusiutuvia polttoaineita useista eri raaka-aineista. Rasvoista valmistettaisiin dieseliä ja lentopolttoainetta, selluloosasta ja hemiselluloosasta etanolia, ja ylijäävät osat, kuten proteiinit ja hiilihydraatit käytettäisiin hyödyksi esimerkiksi ruokateollisuuteen.<sup>5</sup> Optimaalisessa tilanteessa biomassasta erotettaisiin syötäväksi kelpaava osa ruuantuotantoon ja muut osat polttoainetuotantoon. Polttoainetuotantoon menevästä osasta erotettaisiin vielä ravintoaineet lannoitteeksi seuraavaan satoon.<sup>2</sup>

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osiossa esitellään nestemäisten uusiutuvien polttoaineiden ja biopolttoaineiden valmistusta sekä siihen soveltuvia raaka-aineita painottaen

erityisesti lignoselluloosan rakenneosia raaka-aineina. Lopuksi esitellään polttoainetuotteiden ja niiden raaka-aineiden alkuaineanalytiikkaa keskittyen erityisesti kokeellisessa osassa käytettävään ICP-MS -tekniikkaan. Kokeellisessa osiossa keskitytään uusiutuvien ja fossiilisten polttoaineiden sekä uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineiden alkuaineanalytiikkaan käytettävien analyysimenetelmien testaukseen ja kehitykseen.

## **2 UUSIUTUVISTA POLTTOAINEISTA**

Tässä kappaleessa esitellään käytössä olevat uusiutuvat polttoaineet ja niiden valmistusprosessit yleisellä tasolla ja käydään läpi uusiutuviin polttoaineisiin ja niiden tuotantoon liittyviä haasteita ja ongelmia.

### **2.1 Käsitteistä**

Biopolttoaine tarkoittaa perinteisesti polttoainetta, joka on valmistettu biomassasta. Nykyään käytetään paljon myös käsitettä uusiutuva polttoaine, jolla kuvataan eroa fossiilisiin polttoaineisiin, joiden raaka-aineet eivät uusiudu ihmiselämän mittakaavassa. Eri lähteissä edellä mainittuja käsitteitä käytetään osin hyvin ristiriitaisesti. Joissain lähteissä ne ovat toistensa synonyymeja, ja toisissa tarkoittavat eri asioita. Siksi onkin tärkeää pohtia tarkkaan, minkälaisesta polttoaineesta tai raaka-aineesta milloinkin on kyse. Tässä opinnäytetyössä käsitettä uusiutuva polttoaine/ diesel/ bensiini käytetään ainoastaan polttoaineista, jotka on valmistettu syötäväksi kelpaamattomista raaka-aineista. Käsitettä biopolttoaine/-diesel/-bensiini käytetään polttoaineista, joiden raaka-aineena on saatettu ainakin osin käyttää syötäväksi kelpaavia kasvin osia tai rasvoja. Silloin, kun tarkoitetaan samanaikaisesti biopolttoaineita ja uusiutuvia polttoaineita, käytetään käsitettä biomassapohjaiset polttoaineet.

Monissa lähteissä biomassapohjaiset polttoaineet jaetaan sukupolviin. Ensimmäisen sukupolven polttoaineilla tarkoitetaan yleensä ruoaksi kelpaavista kasveista ja niiden osista valmistettavia polttoaineita. Toisen sukupolven polttoaineilla muista kasveista ja niiden osista valmistettuja.<sup>9</sup> Kolmannen sukupolven polttoaineilla tarkoitetaan esimerkiksi mikrolevistä tai bakteereista valmistettuja polttoaineita.<sup>10</sup> Sukupolvi-käsitteitä käytetään usein melko epäloogisesti ja erilähteissä niillä saatetaan tarkoittaa eri asioita. Tämän vuoksi niitä ei käytetä tässä tutkielmassa lainkaan.

### **2.2 Uusiutuviin polttoaineisiin liittyvät haasteet**

Uusiutuvat polttoaineet ovat yksi parhaista tämän hetken visioista nykyisen elintason ja kulutusmahdollisuuksien ylläpitämiseksi tulevaisuudessa, sillä fossiiliset raaka-aineet

hupenevat, väestö kasvaa ja maapallon kestävyys on rajallinen. Niiden tuotantoon ja käyttöön liittyy kuitenkin myös haasteita, ongelmia ja kyseenalaisia puolia.

Yksi huomionarvoinen uusiutuviin polttoaineisiin liittyvä seikka on niiden vaikutukset ruuantuotantoon. Toistaiseksi suurin osa biomassapohjaisesta etanolista valmistetaan ruokakasveista.<sup>9</sup> Ruoka- ja energiakasvien viljely polttoainetuotantoon on pois mahdollisista ruuantuotantoon käytettävästä pinta-alasta ja muista resursseista.<sup>11,12</sup> Etanolin valmistus ruokakasveista tai ruuantuotantoon kelpaavalla alueella kasvatetuista muista kasveista vaikuttaa ruuan hintaan<sup>13</sup> ja ruoka- ja vesiturvaan<sup>9</sup> erityisesti maissa, joissa populaatiotiheys on suuri. Tämän vuoksi on erittäin tärkeää kiinnittää huomioita siihen, millaisista raaka-aineista polttoaine on valmistettu, kun arvioidaan sen hyötyjä ja haittoja. Jatropaöljy on esimerkki syömäkelpottomasta raaka-aineesta, jota on mahdollista viljellä myös pilaantuneella maaperällä. Levät taas ovat potentiaalinen raaka-ainevaihtoehto, sillä niiden kasvatus reaktoreissa ei kuluta juurikaan maapinta-alaa.

Vaikka biomassapohjaiset polttoaineet ovat ihmiselämän mittakaavassa hiilineutraaleja, niistä ja niiden valmistuksesta aiheutuu päästöjä. Orgaanisten aineiden palamisessa päätuotteina ovat hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ) ja vesi ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Näiden lisäksi muodostuu pieniä määriä monia muita kaasuja ja aerosoleja, joilla on vaikutusta ihmisten terveyteen, ilmastoon ja ilmanlaatuun.<sup>14</sup> Tällaisia ovat muun muassa  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ <sup>15</sup>, typen oksidit ( $\text{NO}_x$ ) ja  $\text{O}_3$ <sup>13</sup>, joiden aiheuttamat päästöt vaikuttavat ilman laatuun ja ilmakehään sekä vesistöihin päätyvät  $\text{NO}_3$  ja P. Mediassa luodaan helposti kuva fossiilisten polttoaineiden käytön lopettamisesta seuraavasta täydellisestä päästöttömyydestä, vaikka täysin päästötöntä energian tai polttoaineen tuotantomuotoa ei ole olemassakaan. Esimerkiksi Helsingin Sanomissa sanottiin marraskuussa 2020: ”Yksi Kiinan polttavista ongelmista liittyy huonoon ilmanlaatuun, joka heikentää kansalaisten terveyttä. Tämän ongelman Kiina voi ratkaista, jos se luopuu fossiilisista polttoaineista energiantuotannossa ja liikenteessä.”<sup>16</sup> Todellisuudessa vaihtaminen uusiutuviin polttoaineisiin ei välttämättä paranna ilmanlaatua, kuten kappaleessa 2.4.3. todetaan.

Raaka-aineiden tuottamiseksi biomassapohjaisia polttoaineita varten, joudutaan usein raivaamaan uutta viljelypinta-alaa. Silloinkin, kun käyttöön otettava pinta-ala ei ole suoraan pois ruuantuotannosta, maankäytön muutoksella on usein haittavaikutuksia. Maankäytön muutokset yhdistetään moniin suurimpiin ympäristöongelmiin, kuten maaperän köyhtymiseen, elinympäristöjen tuhoutumiseen, vesistöjen saastumiseen ja ilmastonmuutokseen.<sup>17</sup> Mikäli paljon hiilidioksidia varastoinut alue, kuten suo tai metsä muutetaan viljelymaaksi, hiilidioksidi

vapautuu ilmakehään. Tämä hiilidioksidimäärä tulisi laskea viljeltävästä raaka-aineesta valmistettavan tuotteen, kuten polttoaineen hiilidioksidipäästöihin. Vaikka kyseisellä alueella viljeltäisiin kasveja, jotka varastoivat hiilidioksidia ilmasta, ne myös vapauttavat varastoimansa hiilidioksidimäärän, kun ne otetaan käyttöön. Tällöin maankäytön muutoksessa vapautunut hiilidioksidi kasvattaa ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta myös pitkällä aikavälillä. Vuosina 2007–2016 jopa 23 % maailman kasvihuonekaasupäästöistä arvioitiin olevan peräisin maankäytön muutoksista. Maan muuttaminen viljelypinta-alaksi heikentää myös biodiversiteettia eli luonnon monimuotoisuutta.<sup>17</sup>

Verrattaessa vaihtoehdoisen polttoaineen hyötyjä fossiiliseen vaihtoehtoon, tulee ottaa huomioon paitsi sen ympäristövaikutukset, myös sosiaaliset ja taloudelliset vaikutukset. Ollakseen kestävä vaihtoehto, polttoaine ei siis saa kilpailla maapinta-alasta ruuantuotannon kanssa, aiheuttaa luonnon monimuotoisuuden köyhtymistä esimerkiksi metsäpinta-alan pienenemisen vuoksi, tai tuhota paikalliselle yhteisölle tärkeitä perinneympäristöjä tai elinkeinoja.<sup>18</sup>

Toistaiseksi biomassapohjaisten polttoaineiden valmistus on erittäin kallista. Hintaa nostavat esimerkiksi viljelykustannukset tai levien tapauksessa reaktoreiden ylläpito.<sup>11</sup> Myös uuden infrastruktuurin rakentaminen raaka-aineiden kuljetukseen jalostamolle ja tuotteiden jalostamolta pois, on erittäin kallista. Tämän vuoksi biomassapohjaisten polttoaineiden valmistaminen on kannattavaa ainoastaan silloin, kun öljyn hinta on korkea.<sup>11</sup>

## 2.3 Bioöljy

Bioöljyä voidaan eristää biomassasta pyrolyysillä<sup>2,19,20</sup> tai nesteyttämällä (liquefaction). Pyrolyysissä biomassaa kuumennetaan (375–525 °C) ilmattomassa tilassa 1–5 atm paineessa, jolloin syntyy kaasumaista tuotetta. Kaasumainen tuote kondensoituu nestemäiseksi bioöljyksi. Nesteytyksessä biomassaa käsitellään hyvin korkeassa (50–200 atm) paineessa 250–450 °C lämpötilassa.<sup>2</sup> Bioöljy on hyvin monimutkainen seos happoja, alkoholeja, aldehydejä, estereitä, ketoneita, sokereita, fenoleita ja niiden johdannaisia sekä ligniinistä peräisin olevia oligomeereja, eli niin kutsuttuja pyrolyyttisiä ligniinejä.<sup>20</sup> Suurin ero bio- ja raakaöljyn kemiallisessa koostumuksessa on hapen määrä. Bioöljy sisältää happea noin 30–40 m-%, kun raakaöljyssä happea on alle 1 m-%. Hapen korkean pitoisuuden vuoksi bioöljy on happamampaa, heterogeenisempää, viskositeetiltaan erilaista, ja lämpöarvoltaan raakaöljyä

huonompaa. Säilytettäessä bioöljyt polymerisoituvat ja kondensoituvat herkästi etenkin korkeassa lämpötilassa, hapen läsnä ollessa ja altistuessaan UV-säteilylle.<sup>2,19</sup> Nesteytyksellä tuotettu bioöljy sisältää vähemmän happea kuin pyrolyysillä tuotettu, jolloin sen palamislämpö on korkeampi.

Bioöljyä voidaan käyttää uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineena eristään siitä tuotteena olevaan polttoaineeseen tarvittavat komponentit<sup>20</sup> tai muokata raakaöljyn kaltaiseksi<sup>2,19</sup>. Tyypillisimpiä tapoja tähän ovat hydrodeoksygenaatio ja zeoliittikrakkkaus. Kuitenkin zeoliittikrakkauksella tuotettu öljy on laadultaan heikkoa, ja sen palamislämpö on 25 % raakaöljyä alhaisempi. Menetelmä siis vaatisi vielä kehittämistä ollakseen varteenotettava vaihtoehto. Uusiutuvien polttoaineiden valmistuksesta kerrotaan lisää kutakin polttoainetta käsittelevässä kappaleessa.

## **2.4 Bioetanoli ja uusiutuva etanoli**

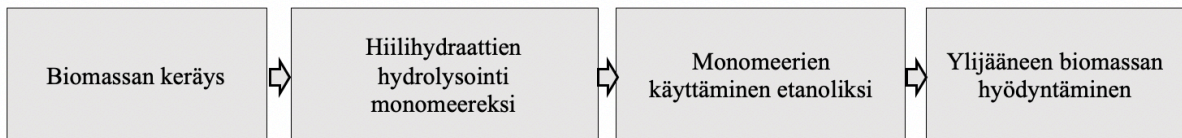
Tällä hetkellä yleisin uusiutuvista raaka-aineista valmistettava polttoaine on etanoli.<sup>22</sup> Se voidaan jakaa bioetanoliiin ja uusiutuvaan etanoliiin. Bioetanolia on ruokakasvien syötäväksi kelpaavista osista valmistettu etanoli. Uusiutuva etanoli sen sijaan valmistetaan jätteistä, tähteistä, syötäväksi kelpaamattomista energiakasveista tai saastuneella maaperällä kasvatetuista ruokakasveista. Bioetanoli ja uusiutuva etanoli ovat lopputuotteena hyvin samankaltaisia, ja käsitteitä käytetäänkin usein virheellisesti, esimerkiksi kutsutaan kaikkea biomassapohjaista etanolia bioetanoliksi.

### **2.4.1 Biomassapohjaisen etanolin käyttö**

Etanoli on nestemäinen biopolttoaine, jota valmistetaan käymisreaktiolla sokereista, tärkkelyksestä, selluloosasta tai hemiselluloosasta. Etanolia käytetään yleisimmin sekoitettuna bensiinin joukkoon niin, että seoksesta 85–90 % on bensiiniä ja 10–15 % bioetanolia. 5–10-prosenttinen seos sopii tavalliseen bensiinimoottoriin, mutta jos etanolia on suurempi osuus seoksesta, vaaditaan muutoksia moottorissa.<sup>13</sup> Suuremmille etanolipitoisuuksille sopivia moottoreita kutsutaan flexifuel-moottoreiksi. Flexifuel-moottoreissa yleisesti käytössä oleva etanolipitoisuus on 85 %. Puhtaan etanolin kulutus 100 km kohden on noin 1,5-kertainen bensiinin kulutukseen verrattuna.<sup>15</sup> Etanolin palamisarvo on noin 21,2 MJ/l.<sup>21</sup>

## 2.4.2 Biomassapohjaisen etanolin raaka-aineet ja valmistus

Tällä hetkellä bioetanolin yleisimmät raaka-aineet ovat maissi ja sokeriruoko. Maissista etanolin valmistukseen käytetään tärkkelys ja sokeriruokosta sakkaroosi. Nämä eivät kuitenkaan ole kestävä vaihtoehto etanolin raaka-aineena, joten muidenkin raaka-aineiden käyttöä kehitetään jatkuvasti.<sup>22</sup> Esimerkiksi selluloosan ja hemiselluloosan monomeerit ovat potentiaalisia raaka-aineita bioetanolille.<sup>23</sup> Tärkkelys on kuitenkin rakenteensa vuoksi huomattavasti yksinkertaisemmin konvertoitavissa etanoliksi kuin esimerkiksi selluloosa.<sup>24</sup> Myös karjan lannan käyttöä etanolin uusiutuvana raaka-aineena on tutkittu.<sup>25</sup> Tyypillinen bioetanolin valmistusprosessi sisältää neljä vaihetta: hiilihydraattien konvertoimisen sokereiksi, sokerien fermentoimisen etanoliksi, etanolin talteenoton ja ylijääneiden osien hyödyntämisen (Kuva 1).<sup>24</sup> Bioetanolin valmistusta käsitellään tarkemmin kunkin raaka-aineen kohdalla.



Kuva 1. Biomassapohjaisen etanolin valmistus.

## 2.4.3 Biomassapohjaisen etanolin ympäristövaikutukset

Bioetanolin voidaan ajatella olevan hiilineutraali polttoaine, koska sen polttamisessa vapautuvat hiilidioksidipäästöt ovat täsmälleen saman suuruiset, kuin sen raaka-aineena käytetyt kasvit ovat kasvunsa aikana varastoineet hiilidioksidia ilmasta. Arvioitaessa polttoaineen hiilidioksidipäästöjä tulee kuitenkin ottaa huomioon myös sen valmistuksesta, kuljetuksesta ja raaka-aineen hankinnasta tulevat päästöt. Tämä tekee arvioinnista huomattavasti monimutkaisempaa. Kasvipohjaisten polttoaineiden tapauksessa päästöihin sisältyvät viljeltävän kasvin siemenet, kylväminen ja siinä käytetyt koneet, lannoittaminen, hyönteiskarkotteet, sadon korjuu ja mahdolliset maankäytön muutoksesta tulevat päästöt, jos esimerkiksi metsä raivataan pelloksi energiakasvien viljelyä varten.<sup>15</sup>

Scacchi *et al.*<sup>15</sup> vertailivat bioetanolin ja bensiinin aiheuttamia päästöjä ja energiankulutusta ottaen bioetanolin suhteen huomioon kaiken siemenistä valmiin polttoaineen käyttöön. Tutkimuksessa päästöt laskettiin 100 % bensiinille (E0), seoksille joissa oli 5 % etanolia (E5), 10 % etanolia (E10), 85 % etanolia (E85) ja 100 % etanolille (E100). 100 % bensiinin hiilidioksidipäästöt olivat 214 g CO<sub>2</sub>-ekvivalenttia ja 100 % etanolin 144 g CO<sub>2</sub>-ekvivalenttia sadalla kilometrillä. Tutkimuksen mukaan E100:n hiilidioksidipäästöt olivat siis noin kolmasosan pienemmät E0:n verrattuna. E85:n hiilidioksidipäästöt olivat vain 2 % suuremmat kuin E100:n. E100:n energiankulutus oli alle 40 % ja E85:n hieman yli 40 %. Näillä sekoitussuhteilla bioetanolin käytöllä oli siis suuri vaikutus hiilidioksidipäästöihin ja energiankulutukseen. Sen sijaan E5 ja E10 säästivät vain noin 9 g hiilidioksidia 100 kilometrin matkalla verrattuna E0:n, ja niiden energiankulutus oli lähes 100 % puhtaan bensiinin (E0) energiankulutuksesta. Puhtaan bioetanolin hiilidioksidipäästöistä yli 90 % syntyi maanviljelyn ja etanolin valmistuksen aikana, kun taas bensiinillä suurin osa hiilidioksidipäästöistä tuli nimenomaan polttoaineen käytöstä ajon aikana.

Yksi biopohjaisen etanolin käytön ongelmista on etanolin hapettuminen asetaldehydiksi (CH<sub>3</sub>CHO). Tällöin pakokaasu sisältää palamatonta etanolia, asetaldehydiä ja etikkahappoa (CH<sub>3</sub>COOH). Kun etanolin osuus on 95 % on havaittu voimakasta etikkahapon hajua, jolla on haitallinen vaikutus ilmanlaatuun. Etikkahappo aiheuttaa myös korroosiota. Asetaldehydi on prekursori peroksisetyylinitraatille (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>, PAN), jonka on havaittu olevan karsinogeenista sekä mutageenistä, ja ärsyttävän hengitysteitä.<sup>13</sup>

## 2.5 Metanoli

Myös metanolia on tutkittu mahdollisena bensiinin vaihtoehtona. Sitä valmistetaan hiilimonoksidin (CO) katalyyttisellä pelkistysreaktiolla käyttäen raaka-aineena kivihiihtä tai metaania. Myös metanolia käytetään sekoitteena bensiinin kanssa, ja sekoitussuhteet vaihtelevat suhteesta 85 % metanolia ja 15 % bensiiniä (M85) pienempiin metanolipitoisuuksiin. Vastaavasti, kuin etanoli hapettuu asetaldehydiksi, metanoli hapettuu formaldehydiksi (CH<sub>2</sub>O), joka on karsinogeeninen ja silmiä ärsyttävä yhdiste.<sup>14</sup>



## 2.6 Biomassapohjaiset dieselit

On olemassa kahdenlaista biomassapohjaista dieseliä; biodieseliä ja uusiutuvaa dieseliä. Biodiesel on kemialliselta koostumukseltaan rasvahappometyyliestereitä (fatty acid methyl ester, FAME) ja rasvahappoetyyliestereitä (fatty acid ethyl ester, FAEE). Uusiutuva diesel koostuu hiilivedyistä, ja muistuttaa siten enemmän perinteistä fossiilista dieseliä. Sekä biodieselin että uusiutuvan dieselin raaka-aineiksi kelpaavat erilaiset rasvat ja öljyt. Uusiutuvaa dieseliä voidaan valmistaa myös lignoselluloosapohjaisesta biomassasta.<sup>26</sup> Biodiesel ja uusiutuva diesel poikkeavat muutoinkin kuin kemialliselta koostumukseltaan: Uusiutuva diesel valmistetaan ruuaksi kelpaamattomista raaka-aineista, kuten jätteistä ja tähteistä. Myös biodieselin voi olla täysin uusiutuvaa, mutta raaka-aineena on saatettu käyttää myös ruuaksi kelpaavia raaka-aineita. Biodieselin ja uusiutuvan dieselin tekniset erot on esitetty taulukossa 1.

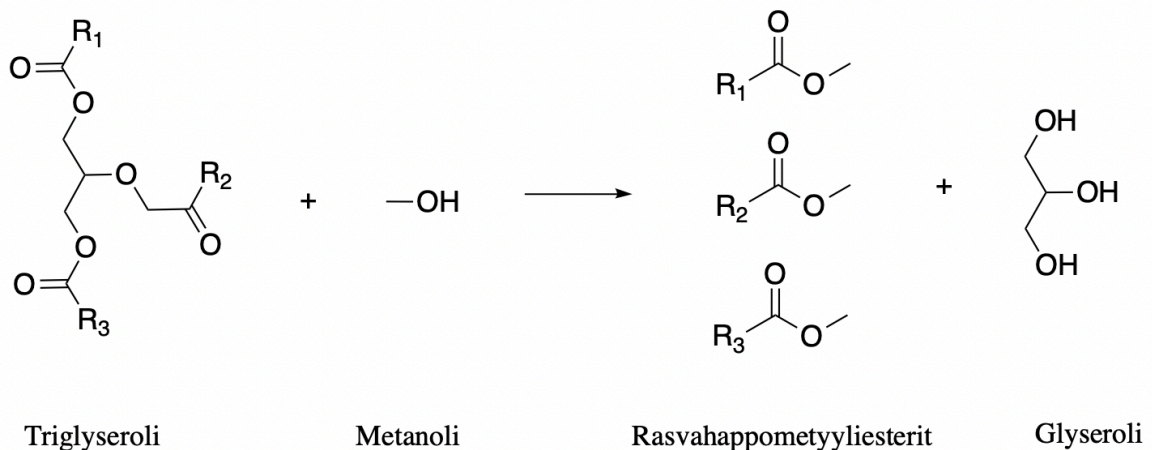
Taulukko 1. Biodieselin (FAME) ja uusiutuvan dieselin (HVO) ominaisuuksia verrattuna fossiiliseen dieseliin<sup>21</sup>

	<b>FAME (rypsiöljystä)</b>	<b>HVO</b>	<b>Fossiilinen diesel (EN 590)</b>
Tiheys 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	885	775–785	835
Viskositeetti 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	4,5	2,5–3,5	3,5
Setaaniluku	51	80–99	53
Tislausalue (°C)	350–370	180–230	180–360
Samepiste (°C)	-5	-5 – -25	-5
Lämpöarvo (MJ/kg)	37,5	44,0	42,7
Lämpöarvo (MJ/l)	33,2	34,4	35,7
Aromaattisia komponentteja (V-%)	0	0	30
Polyaromaattisia komponentteja (V-%)	0	0	4
Happipitoisuus (V-%)	11	0	0
Rikkipitoisuus (mg/kg)	< 10	< 10	< 10
Voiteluominaisuus HFRR 60 °C (µm)	< 460	< 460	< 460
Stabiilius varastoituna	Erittäin ongelmallinen	Hyvä	Hyvä

### 2.6.1 Biodiesel

Sekä FAME:a että FAEE:a voidaan käyttää tavallisessa dieselmoottorissa joko sellaisenaan tai seoksena petrodieselin kanssa. Biodieselin alkuainekoostumuksesta noin 11 % on happea, minkä vuoksi sen energiasisältö on noin 7 % pienempi verrattuna fossiiliseen dieseliin, joka sisältää epäpuhtauksia lukuun ottamatta ainoastaan hiilivetyjä. Biodieselin samepiste on noin -3 °C.<sup>26</sup> Viskositeetiltaan biodiesel on samanlaista kuin fossiilinen diesel.<sup>27</sup>

Biodieseliä valmistetaan triglyseridin ja alkoholin välisellä transesterifikaatioreaktiolla (Kuva 2), jolloin muodostuu seos rasvahappoesteriä ja glyserolia.<sup>26,27,28,29</sup> Useimmiten alkoholina käytetään metanolia, jolloin tuotteena on rasvahapon metyyliesteri (FAME).<sup>26</sup> Reaktiossa alkoholin stoikiometrinen kerroin on 3, kun triglyseridin stoikiometrinen kerroin on yksi, mutta alkoholia lisätään yleensä ylimäärä mahdollisimman korkean saannon varmistamiseksi ja muodostuvien tuotefaasien erottumisen parantamiseksi.<sup>27</sup> FAME tai FAEE erotetaan seoksesta laskettamalla ja sentrifugoimalla, ja biodiesel puhdistetaan vedestä, alkoholista ja muista mahdollisista kontaminanteista, jotka suurimmaksi osaksi sijaitsevat glyserolifaasissa. Metanoli tai etanoli pystytään käyttämään uudelleen, ja glyseroli voidaan myydä lääke- tai ruokateollisuuteen.<sup>26</sup>



Kuva 2. Biodieselin, eli FAME:n valmistusreaktio, transesterifikaatio. R1–R3 ovat hiilivetyryhmiä.

Mikäli raaka-aineena on esimerkiksi puhdas kasviöljy, jossa on vähän (<1,5 %) vapaita rasvahappoja (FFA), katalyyttinä käytetään usein jotakin emästä, esimerkiksi natriummetoksidia (CH<sub>3</sub>NaO). Mikäli raaka-aineessa on paljon vapaita rasvahappoja, kuten esimerkiksi käytetyssä ruokaöljyssä, emäksinen katalyytti huonontaa dieselin laatua, sillä

vapaat rasvahapot reagoivat alkoholin kanssa muodostaen FAME:n sijaan saippuaa. Tällöin katalyyttina kannattaa mieluummin käyttää jotakin mineraalihappoa. Käyttämättömät kasviöljyt ovat parempi raaka-aine biodieselin valmistukseen kuin eläinrasvat, juuri vapaiden rasvahappojen määrän vuoksi. Katalyytin käytön lisäksi reaktionopeutta voidaan kasvattaa käyttämällä liuottimena esimerkiksi tetrahydrofuraania (THF, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O).<sup>26</sup>

Transesterifikaation reaktiolämpötila asetetaan usein lähelle metanolin kiehumispistettä, eli noin 60–70 celsiusasteeseen, ja reaktio suoritetaan normaali-ilmanpaineessa. Tällöin raaka-aineesta täytyy kuitenkin poistaa vapaat rasvahapot. Reaktio voidaan suorittaa myös korkeassa lämpötilassa (240 °C) ja paineessa (9000 kPa), jolloin esikäsittelyä ei tarvita.<sup>27</sup>

Biodieselin varastoinnin haasteena on veden muodostuminen tankkiin. Vesi on hyvä pohja bakteerikasvustolle, joka voi moottoriin päätyessään aiheuttaa ongelmia, kuten tukkeutumista. Bakteerikasvuston päätymistä moottoriin voidaan kuitenkin ehkäistä suodattimien avulla. Tankissa havaittu vesi tai muut kontaminaatiot on kuitenkin poistettava välittömästi.<sup>30</sup> Biodiesel ei sellaisenaan sovi myöskään talvikäyttöön, sillä kylmässä tyydyttyneet rasvahappometyyliesterit kristalloituvat ja aiheuttavat helposti tukkeumia koneistossa. Biodieselin viskositeetti nousee entisestään merkittävästi, sen alittaessa nollan asteen lämpötilan. Tätä voidaan ehkäistä kristalloimalla ja suodattamalla rasvahappometyyliesterit pois jo polttoaineen valmistusvaiheessa, mutta käsittely nostaa polttoaineen valmsituskustannuksia.<sup>31</sup> FAME:n laatu vaihtelee käytetyn raaka-aineen mukaan, eikä sitä voida käyttää kylmissä olosuhteissa sen korkean samepisteen vuoksi.<sup>21</sup>

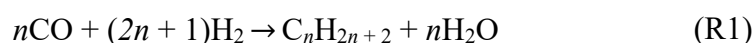
## 2.6.2 Uusiutuva diesel

Uusiutuva diesel koostuu hiilivedyistä, eikä sisällä happea. Tämän vuoksi se muistuttaa ominaisuuksiltaan fossiilista dieseliä enemmän kuin biodiesel. Eroja petrodieseliin ovat muun muassa sen korkea samepiste (20 °C) ja hiiliketjun pituus (>100) (

Taulukko 1). Uusiutuvaa dieseliä voidaan valmistaa rasvoista vetykäsittelyllä tai lignoselluloosasta Fischer-Tropsch -synteessillä (FTS), reaktioyhtälö (R1). Erityyppisistä raaka-aineista valmistettuja uusiutuvia dieseleitä kutsutaan lukuisilla eri nimillä. Tällaisia ovat esimerkiksi HVO (vetykäsitelty kasvirasva, hydroprocessed vegetable oil) ja HEFA (hydrogenoidut esterit ja rasvahapot, hydrogenated esters and fatty acids).<sup>26</sup> Hämäävästi

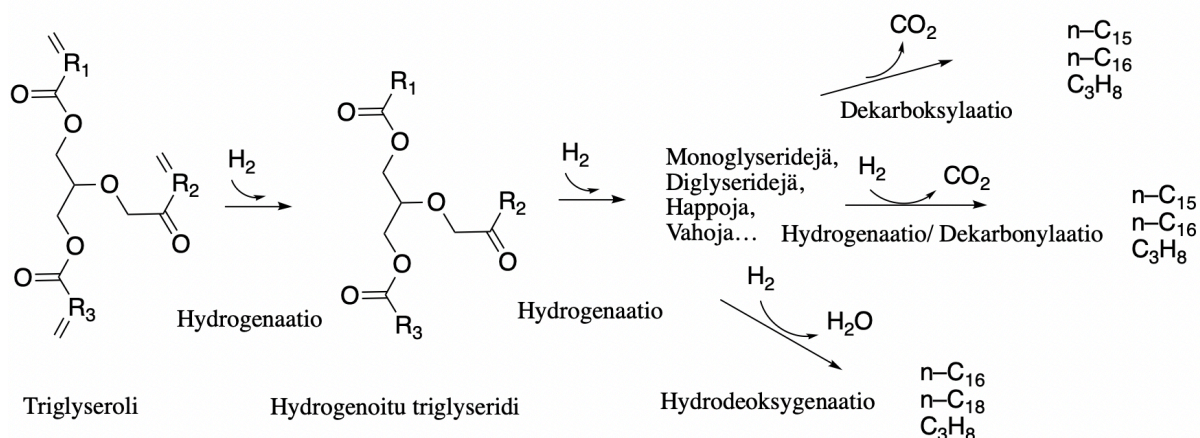
lyhennettä HVO saatetaan käyttää myös raakaöljystä valmistetusta vakuuissa tislattua tuotteesta (heavy vacuum oil).<sup>32</sup>

Fisher-Tropsch -synteisillä valmistetaan hiiliketjuja, eli uusiutuvaa dieseliä, hiilimonoksidista ja vedystä katalyytin avulla<sup>2,33,34</sup> reaktioyhtälön 1 mukaisesti. Katalyyttina käytetään tavallisesti rautaa, kobolttia tai rubidiumia<sup>2</sup> ja reaktio suoritetaan yleensä 20–40 bar:n paineessa ja 180–250 celsiusasteen lämpötilassa.<sup>34</sup>



Uusiutuvaa dieseliä valmistettaessa hiilimonoksidi ja vety saadaan biomassan kaasuttamisessa syntyvänä biosynteisikaasuna.<sup>33,34</sup> Biosynteisikaasussa hiilimonoksidin ja vedyn suhde ei yleensä vastaa Fischer-Tropsch -synteisissä kuluva suhdetta, joten sitä joudutaan muokkaamaan ennen FTS:ää lisäämällä vetyä. Ennen kuin uusiutuva diesel on valmista, FTS:n tuote vaatii vetykrakkauksen (hydrocracking). Vetykrakkauksessa tuotteeseen lisätään vetyä, jolloin sen kaksoissidokset aukeavat katalyyttisesti yksöissidoksiksi. FTS:llä valmistettu diesel on täysin puhdas rikistä, tpeestä, nikkelistä, vanadiinista ja aromaateista, joten sen sekoittaminen petrodieseliin parantaa tämän laatua.<sup>34</sup>

Valmistettaessa triglyserideistä uusiutuvaa dieseliä (HVO ja HEFA) triglyseridit konvertoidaan hiilivedyiksi. Tähän voidaan käyttää useita eri reaktioita (Kuva 3). Dekarbonylaatio, eli hiilimonoksidin poistaminen, ja dekarboksylaatio, eli hiilidioksidin poistaminen voidaan suorittaa vedyn avulla tai ilman. Syntyvien hiilivetyjen hiiliketjut ovat yhden hiilen verran alkuperäisen rasvahapon hiiliketjua lyhempiä. Mikäli reaktiossa käytetään vetyä, syntyy alkaaneja, mikäli vetyä ei käytetä, syntyy alkeeneja. Hydrodeoksygenaatiolla voidaan tuottaa alkuperäisen rasvahapon kanssa hiiliketjultaan samanpituisia alkaaneja. Dieseliksi sopivan HVO:n valmistamiseksi sopivankokoiset alkaanit voidaan erottaa tislaamalla. HEFA:n valmistamiseksi alkaaneja käsitellään vielä vetykrakkauksella. Lopuksi syntyneitä hiilivetyjä isomeroidaan ja liian kevyet komponentit erotetaan tislaamalla.<sup>32,35</sup> HVO:n saantoa saadaan parannettua merkittävästi lisäämällä triglyseridien joukkoon raakaöljystä vakuuissa tislattua ”heavy vacuum oil”:a.<sup>32</sup>



Kuva 3. Vaihtoehtoja HVO:n (hydroprocessed vegetable oil) valmistamiseksi kasviöljystä eli triglyserideistä. Kuvassa esitetyn prosessin jälkeen kevyet komponentit poistetaan tislaamalla ja raskaampia komponentteja voidaan isomeroida. R1–R3 ovat hiilivetyryhmiä.

## 2.7 Uusiutuva lentopolttoaine

Tyypillinen fossiilinen lentopolttoaine sisältää 20 % parafiinejä, 40 % isoparafiinejä, 20 % naftaleeneja ja 20 % aromaattisia hiilivetyjä.<sup>7</sup> Fossiiliset lentopolttoaineet sisältävät noin 25 % aromaattisia komponentteja, mikä on tärkeää polttoaineen ominaisuuksien, kuten elastisuuden ja liukkauden kannalta. Lentopolttoaineen laatuvaatimukset ovat maalla ja vedessä käytettävien kulkuvälineiden polttoaineita huomattavasti tiukemmat, sillä moottorin rikkoutuminen ilmassa on paljon kohtalokkaampaa. Lentopolttoaineen on oltava korkeenergistä, turbiiniyhteensopivaa, erittäin tasalaatuista ja puhdasta, ja sen jäätymispisteen on oltava alhainen.

Biomassapohjaista lentopolttoainetta on valmistettu muun muassa jatropa- ja camelina-kasveista ja levästä.<sup>18</sup> Nykyisten uusiutuvien polttoaineiden haasteena on aromaattien puuttuminen, minkä vuoksi uusiutuvia polttoaineita joudutaan toistaiseksi käyttämään sekoitteena fossiilisen lentopolttoaineen kanssa sekoitussuhteena maksimissaan 1:1.<sup>18,36</sup> Tällöin aromaattisten komponenttien minimipitoisuus on 8 %.<sup>36</sup> Toistaiseksi uusiutuvien polttoaineiden tuotantovolyymi on niin alhainen, että niiden käyttöä ei tosin pystyttäisi lisäämään, vaikka niitä voitaisiinkin käyttää sellaisenaan.

Uusiutuvaa lentopolttoainetta valmistetaan biopohjaisista öljyistä puhdistamalla öljy epäpuhtauksista, poistamalla happiatomit sen rakenteesta ja isomeroimalla olefiinit parafiineiksi vedyn avulla. Happiatomien poistaminen nostaa polttoaineen lämpöarvoa ja heteroatomien poistaminen parantaa sen palamisen stabiiliutta. HVO-lentopolttoaine on samankaltaista kuin HVO-diesel.<sup>18</sup> Myös HEFA:a voidaan tehdä sekä dieselinä että lentopolttoaineena.<sup>35</sup> Rahmes *ym* 2009<sup>18</sup> tutkimuksen mukaan jatropasta, camelinasta tai niiden ja levän sekoitteesta valmistetun lentopolttoaineen jäätymispiste on alhaisempi ja palamislämpötila korkeampi verrattuna kahteen eri fossiiliseen lentopolttoaineeseen. Sen sijaan uusiutuvista raaka-aineista valmistetut polttoaineet ovat kevyempiä ja vähemmän viskoottisia, eivätkä ne sisällä käytännössä lainkaan aromaattisia komponentteja, minkä vuoksi ne eivät soveltuneet käytettäväksi sellaisenaan. Sekoitteet, joissa oli 25 tai 50 % tuottivat palaessaan typenoksideja hieman vähemmän, häkää 5-10 % enemmän, 20–40 % enemmän hiilivetyjä ja 15–30 % vähemmän savua referenssinä olleeseen fossiiliseen lentopolttoaineeseen verrattuna.

### 3 LIGNOSELLULOOSAT POLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEENA

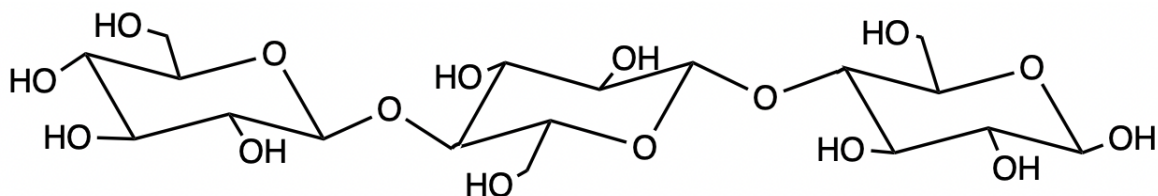
Lignoselluloosamateriaalit ovat tärkein<sup>37</sup> ja edullisin<sup>2</sup> uusiutuvan energian lähde. Ne koostuvat pääosin selluloosasta, hemiselluloosista ja ligniinistä. Lisäksi ne voivat sisältää pienempiä määriä muita alkuaineita ja mineraaleja.<sup>23</sup> Rakennekomponenttien osuudet kasvissa vaihtelevat lajeittain.<sup>3,38</sup> Selluloosan osuus kasvissa on yleensä noin 35–50 %, hemiselluloosien noin 15–30 % ja ligniinin noin 25–30 %.<sup>38</sup> Selluloosasta ja hemiselluloosasta, jotka ovat molemmat polysakkarideja, voidaan valmistaa etanolia.<sup>23</sup> Ligniini puolestaan sopii paremmin dieselin tai lentopolttoaineen raaka-aineeksi.<sup>1</sup> Kaikki lignoselluloosan komponentit voidaan konvertoida myös bioöljyksi.<sup>2</sup>

Puut ja ruohovartiset kasvit ovat tärkeitä lignoselluloottisia biomassaresursseja globaalisti.<sup>38</sup> Lignoselluloosaa voidaan tuottaa uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineeksi viljelemällä kasveja sitä varten tai muuta syytä varten viljellyistä kasveista alkuperäiseen käyttötarkoitukseen tarkoitettut osat, kuten akanat ruuaksi kasvatetuista viljoista tai ligniini ja hemiselluloosa puusta sellunkeiton yhteydessä. Tällöin kyseessä on integroitu biojalostamo,<sup>40</sup> jonka etuja ovat muun muassa taloudellisuus, raaka-aineiden saatavuus ja valmis infrastruktuuri.<sup>41</sup> Lännehirssi (*Panicum virgatum*) on esimerkki syömäkelvottomasta energiakasvista, jonka viljeleminen on halpaa.<sup>2</sup> Lignoselluloosan lisäksi kasvit sisältävät tärkkelystä.

Myös joidenkin bakteerien, filamentillisten sienten ja hiivojen on raportoitu pystyvän fermentoimaan lignoselluloottista materiaalia etanoliksi. Etanolia tuottavista bakteereista tärkeimpiä ovat *E. coli* sekä *Zymomonas mobilis* ja hiivoista *P. stipitis* sekä *S. cerevisiae*,<sup>23</sup> joka tunnetaan paremmin leivinhiivana. Seuraavissa kappaleissa käsitellään tarkemmin lignoselluloosan eri osien käyttöä biopolttoaineiden raaka-aineena.

#### 3.1 Selluloosa

Selluloosa on maailman yleisin biopolymeeri. Se on pitkäketjuinen polysakkaridi, joka koostuu  $\beta$ -D-glukoosiyksiköistä (Kuva 4).<sup>3</sup> Polysakkaridiketjut ovat sitoutuneet toisiinsa vetysidoksilla muodostaen kiteisen rakenteen.<sup>37</sup> Selluloosan molekyylikaava on  $(C_6H_{12}O_6)_n$ , jossa  $n$  vaihtelee useista tuhansista useisiin kymmeniintuhansiin. Selluloosa kestää hyvin sekä happoja ja emäksiä kiteisen rakenteensa vuoksi.<sup>3</sup>



Kuva 4. Selluloosan rakenne.

### 3.1.1 Etanolin valmistus selluloosasta

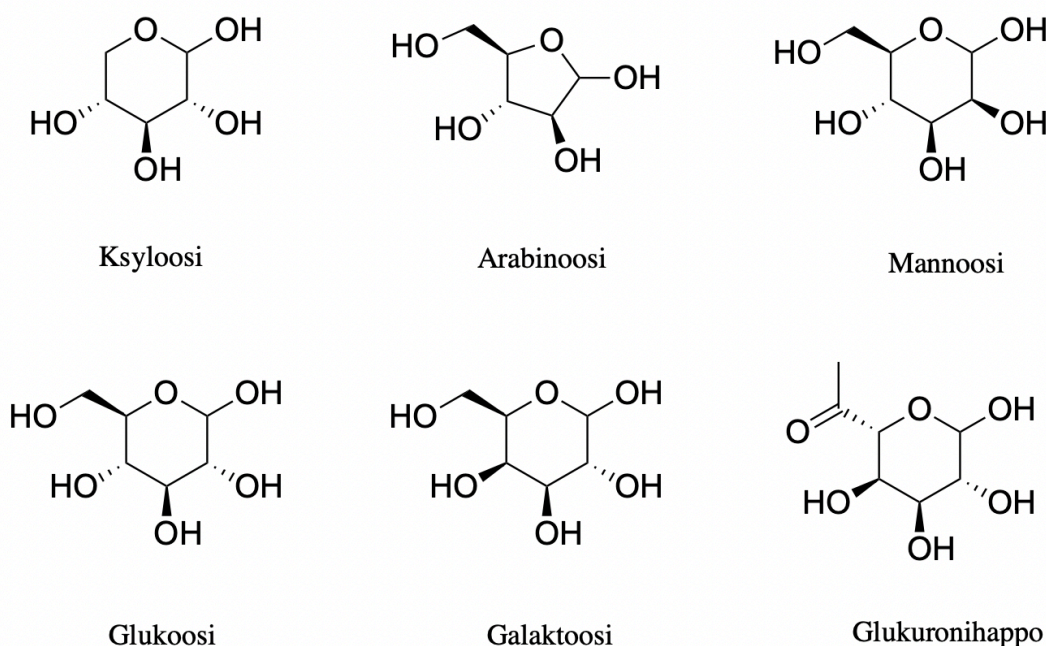
Lignoselluloosapohjaista bioetanolia valmistettaessa ensimmäinen vaihe on biomassan esikäsitely. Yleensä bioetanolin tuotantoa varten hemiselluloosat erotetaan esikäsitelyvaiheessa, jotta ne eivät rajoita selluloosan entsymaattista hydrolysointia myöhemmässä vaiheessa. Joissain esikäsitelyolosuhteissa tai tietynlaisissa esikäsitelyprosesseissa hemiselluloosat saattavat pilkkoutua heikoiksi hapoiksi ja furaanijohdannaisiksi, jotka saattavat estää mikrobien toimintaa etanolin fermentoimisvaiheessa. Hemiselluloosien erottamiseen voidaan käyttää happoja, emäksiä, vettä, vesihöyryä tai orgaanisia liuottimia. Orgaaniset liuottimet ja emäkset liuottavat myös ligniiniä. Myös ligniinijohdannaiset estävät usein mikrobien toimintaa.<sup>23</sup> Selluloosa konvertoidaan etanoliksi hydrolysoimalla se monomeereiksi entsymaattisesti ja käyttämällä monomeerit etanoliksi. Myös useiden sienilajien on havaittu pystyvän fermentoimaan selluloosaa etanoliksi.<sup>39</sup>

## 3.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosat ovat heteropolymeerejä, eli niiden polymeeriketjut koostuvat useista erilaisista monomeereista.<sup>3</sup> Toisin kuin selluloosan, hemiselluloosien polymeeriketjut ovat haaroittuneita, eivätkä hemiselluloosat ole rakenteeltaan kiteisiä.<sup>37</sup> Hemiselluloosan yleisimpiä rakenneyksiköitä ovat sokerit ksyloosi, arabinoosi, mannoosi, galaktoosi ja glukoosi sekä glukuronihappo (Kuva 5).<sup>42</sup> Eri rakenneosasten suhteelliset osuudet ja esiintyvyys vaihtelevat kasvilajeittain. Kaikkein yleisin komponenteista on ksyloosi.<sup>2</sup> Ksyloosia onkin saatavilla suuria määriä esimerkiksi maa- ja metsätalouden tai selluteollisuuden sivutuotteina. Mannoosia esiintyy paljon lehtipuilla, mutta havupuilla vain vähän.<sup>23</sup>



Hemiselluloosien keskimääräinen molekyylikaava on  $(C_5H_8O_4)_n$ , jossa  $n$  vaihtelee 50 ja 200 välillä. Selluloosaan verrattuna lyhyen polymeeriketjun vuoksi monet hemiselluloosat liukenevat emäksiin.<sup>3</sup> Amorfisen rakenteensa vuoksi hemiselluloosat ovat alttiimpia reagoimaan kemikaalien kanssa kuin selluloosa ja ligniini<sup>43</sup> ja hydrolysoituvat monomeereiksi helpommin kuin selluloosa.<sup>2</sup> Hemiselluloosan lämpöarvo on suhteellisen matala (13 MJ/kg),<sup>40</sup> eikä se sen vuoksi vaikuta potentiaaliselta raaka-aineelta polttoaineeseen. Polysakkarideista hemiselluloosat ovatkin ne, josta on valmistettu tai yritetty vähemmän valmistaa etanolia ympäri maailman. Tälle syynä ovat myös hemiselluloosien heteropolymeerirakenne, ja alhainen fermentoituvuus.<sup>23</sup> Hemiselluloosasta on kuitenkin onnistuttu valmistamaan etanolia.<sup>40</sup> Selluteollisuuden sivutuotteena syntyvän hemiselluloosan suuren määrän vuoksi olisi toivottavaa, että se pystyttäisiin hyötykäyttämään.



Kuva 5. Hemiselluloosan yleisimpiä monomeereja ovat ksyloosi, arabinoosi, mannoosi, glukoosi, galaktoosi ja glukuronihappo.

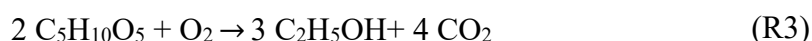
### 3.2.1 Hemiselluloosien eristäminen

Hemiselluloosan eristämiseen biomassasta on lukuisia erilaisia vaihtoehtoja,<sup>23,44</sup> ja on mahdollista eristää selektiivisesti esimerkiksi oligomeerit, joilla on tietty molekyyli massa. Eristystapa valitaan käyttökohteen perusteella. Bioetanolin valmistusta varten tarvitaan monomeerisiä sokereita, joita saadaan eristettyä hydrolysoimalla laimealla hapolla. Esimerkiksi

hydrolysoimalla 2–5 % rikki- tai vetykloridihappoliuoksella 160–230 celsiusasteessa saadaan eristettyä ja konvertoitua monomeereiksi jopa noin 100 % hemiselluloosasta.<sup>44</sup> Muita eristyskeinoja ovat emäseristys,<sup>23,44,45,46</sup> eristys orgaanisilla liuottimilla<sup>23</sup> mikroaaltokäsittely ja eristys paineen avulla yli normaali-ilmanpaineen kiehumispisteen kuumennetulla vedellä (hydrothermal extraction).<sup>23,44</sup> Hydrotermaalinen eristys on taloudellisesti ja ympäristön kannalta edullista, sillä siinä ei käytetä lainkaan kemiallista katalyyttiä.<sup>23</sup>

### 3.2.2 Etanolin valmistus hemiselluloosasta

Etanolin valmistamiseksi eristetty hemiselluloosa on konvertoitava monomeereiksi happohydrolyysilla tai entsyymaattisella hydrolyysilla,<sup>40</sup> joissa happo tai emäs vesiliuoksena katalysoi hemiselluloosien pilkkoutumisen monomeereiksi.<sup>37</sup> Tämän jälkeen monomeerisista sokereista saadaan etanolia käymisreaktion avulla. Käymisreaktio voidaan toteuttaa aerobisissa tai anaerobisissa olosuhteissa, mikä vaikuttaa reaktion stoikiometriaan ja etanolin teoreettiseen saantoprosenttiin. Esimerkiksi anaerobisissa olosuhteissa etanolin teoreettinen maksimisaanto on 0,511 g/ g ksyloosia, ja reaktioyhtälö (R2). Vastaavasti aerobisissa olosuhteissa teoreettinen maksimisaanto on 0,460 g/ g ksyloosia ja reaktioyhtälö (R3):<sup>40</sup>

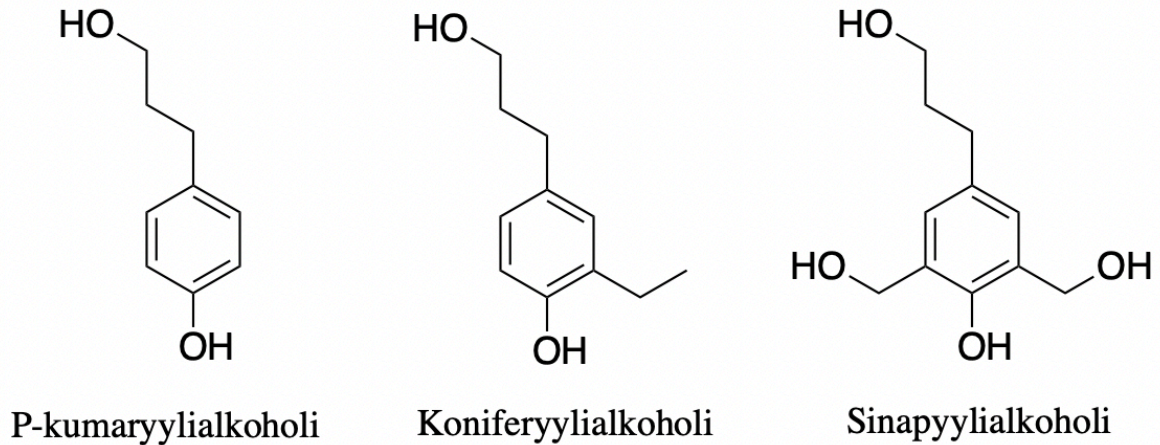


Todellinen saanto on aina enimmillään yhtä suuri kuin teoreettinen saanto, useimmiten pienempi. Kuten aiemmin mainittu, hemiselluloosasta voidaan valmistaa etanolia myös bakteerien tai sienten avulla.<sup>23</sup>

## 3.3 Ligniini

Ligniini on lignoselluloosan yleisin komponentti (15–30 % massasta ja 40 % energiasta).<sup>48</sup> Se on äärimmäisen monimutkainen kolmiulotteinen biopolymeeri, jossa enintään kolmenlaiset rakennekomponentit ovat sitoutuneet toisiinsa epäsäännöllisessä järjestyksessä.<sup>47,48,49,50</sup> Ligniinin pää rakennekomponentteja ovat fenyylipropaaniyksiköt p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi (Kuva 6).<sup>2,3</sup> Sen rakenne on hyvin kestävä, eivätkä

mikro-organismit tai kemikaalit pilko sitä kovinkaan helposti. Kasveissa ligniinin tehtävä onkin antaa mekaanista kestävyyttä niiden rakenteeseen.<sup>3</sup>



Kuva 6. Ligniinin pää rakennekomponentteja ovat p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi.

Selluteollisuus tuottaa sivutuotteenaan yli 50 miljoonaa tonnia ligniiniä, josta suurin osa poltetaan nykyään lämpöenergiaksi. Myös bioetanolin tuotannossa syntyy sivutuotteena ligniiniä.<sup>48</sup> Tämän ja voimakkaan kemikaaliresistanssin vuoksi ligniini mainitaan usein jätteenä ja se onkin lignoselluloosan komponenteista vähiten hyödynnetty.<sup>36</sup> Ligniinillä on kuitenkin suuri lämpöarvo, ja se sisältää paljon energiaa, sillä sen rakenteessa on vähän happea suhteessa hiilen määrään. Tämän vuoksi sitä voidaan pitää potentiaalisena raaka-aineena polttoaineiden valmistukseen.<sup>51</sup> Ligniinistä onkin onnistuttu valmistamaan dieseliä<sup>1</sup> ja lentopolttoainetta.<sup>1,36</sup> Lignoselluloosan komponenteista ligniini on lupaavin raaka-aine lentopolttoaineen valmistukseen, sillä se on niistä ainoa, joka sisältää aromaattisia komponentteja.<sup>36</sup>

Natiivi ligniini, eli kasvissa oleva eristämätön ligniini sisältää ainoastaan hiiltä, vetyä ja happea. Tapa, jolla ligniini on eristetty, vaikuttaa sen rakenteeseen ja reaktiivisuuteen. Myös erilaisten kasvien ligniini poikkeaa toisistaan rakenteeltaan. Havupuiden ligniini koostuu enimmäkseen koniferyylialkoholista, kun taas lehtipuuligniini sisältää sekä koniferyyli- että sinapyylialkoholyksiköitä. Ruohon ligniini sisältää kaikkia ligniinin pää rakenneyksiköitä.<sup>2</sup> Kun ligniiniä eristetään biomassasta, se fragmentoituu, ja syntyy paljon erilaisia komponentteja, jotka reagoivat herkästi eri kemikaalien kanssa esimerkiksi sellun keiton yhteydessä. Eristettyä ligniiniä voidaan kutsua esimerkiksi tekniseksi ligniiniksi tai

ligniinjohdannaiseksi.<sup>50</sup> Useissa eri lähteissä ligniiniä kutsutaan kuitenkin vain ligniiniksi huolimatta siitä, onko sitä eristetty, ja millä tavalla. Siksi onkin tärkeää olla tarkkana, puhutaanko natiivista vai eristetystä ligniinistä. Eristetty ligniini saattaa sisältää suuria määriä esimerkiksi typpeä tai rikkiä, mikä on huomioitava suunniteltaessa ligniinin käyttöä esimerkiksi polttoaineiden raaka-aineena.

### 3.3.1 Ligniinin eristäminen

Ligniinin eristämiseen biomassasta on olemassa monia erilaisia keinoja, kuten jauhaminen, liuottaminen jollakin kemikaalilla, hydrotermolyysi, vesihöyryräjäytys tai sähköttäminen. Myös jotkin sienet pystyvät eristämään ligniiniä selektiivisesti. Organosolvaattisessa sellunkeitossa ligniini ja hemiselluloosa eristetään selluloosasta orgaanisen liuottimen avulla. Tällöin ligniini voidaan ottaa talteen lipeästä. Ligniini voidaan liuottaa myös etanoli-vesiseoksen avulla.<sup>36</sup> Sulfaattisellun keiton yhteydessä eristettyä ligniiniä kutsutaan kraftligniiniksi (KL). Pyrolyysillä biomassasta saatu bioöljy sisältää 13,5–27,7 m-% pyrolyyttistä ligniiniä (PL), eli ligniinin pilkkoutumisessa syntyneitä oligomeereja, joiden molekyyli­massat vaihtelevat noin 650 ja 1300 g/mol välillä. Pyrolyyttinen ligniini voidaan eristää bioöljystä saostamalla.<sup>20</sup>

### 3.3.2 Polttoainetta ligniinistä

Ligniinin suora hyödyntäminen polttoaineena on haastavaa sen korkean molekyyli­painon ja haaroittuneesta rakenteesta johtuvan heikon reaktiivisuuden vuoksi. Ligniinin kemiallisen rakenteen muokkaamiseksi optimaalisempaan muotoon depolymerisoimalla, on tehty useita tutkimuksia, ja siinä on onnistuttu useilla eri menetelmillä. Tyypillisiä menetelmiä depolymerisointiin ovat biologinen entsyymaalinen depolymerointi, termiaalinen pyrolyysi tai hydrolyyttinen depolymerointi, jossa käytetään vetyä ja emäksistä katalyyttiä.<sup>52</sup>

Tang *ym* 2010<sup>20</sup> valmistivat erilleen saostetusta pyrolyyttisestä ligniinistä polttoainetta (sopivia hiilivetyjä) vetykäsittelemällä sitä autoklaavissa katalyytin ja etanolin avulla. Katalyytteina he käyttivät useita erilaisia zirkoniumia ja rubidiumia sisältäviä yhdisteitä, kuten ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 ja Ru/ZrO<sub>2</sub>/SBA-15. He totesivat vetykäsitteilyprosessin tarvitsevan vielä hiontaa. Wang *ym* 2015<sup>53</sup> valmistivat lentopolttoaineeksi sopivia C<sub>7</sub>–C<sub>18</sub> hiilivetyjä pyrolyyttisestä ligniinistä kalatalyyttisellä hydrodeoksygenaatiolla (HDO), eli katkaisemalla selektiivisesti ligniinin C–O–C-sidoksia vedyn avulla korkeassa paineessa.<sup>19, 53</sup> He käyttivät kokeessaan samanaikaisesti

kahta katalyytiä Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja hapanta zeoliittia. Laskennallisesti C–O–C -sidoksista 30–69 % pystytään katkaisemaan selektiivisesti katkaisematta C–C-sidoksia, sillä C–C-sidoksen dissosiaatioenergia on huomattavasti C–O–C-sidosta korkeampi. C–O–C-sidoksen katkaisemisen jälkeen molekyylit reagoivat helposti keskenään dehydrogenaatiolla, demetoksyylaatiolla ja hydrogenaatiolla, jolloin aromaattiset rakenteet saturoituivat. HDO:n lisäksi oikeankokoisia hiilivetyjä tuotettiin yhdistämällä monomeereja alkyloinnilla ja dimerisaatiolla.<sup>53</sup>

Huang *ym* 2014<sup>52</sup> depolymerisoivat kraft-ligniiniä vesi-etanoli-seoksessa käyttäen muurahaishappoa vedyn lähteenä. Onnistuneen depolymerisoitumisen lisäksi he havaitsivat sulfaattisellunkeiton jäljiltä runsaan rikin määrän pienentyneen merkittävästi käsittelyssä. Tämä on erittäin lupaava havainto, sillä juuri kraft-ligniinin hyödyntäminen tulevaisuuden polttoaineteollisuudessa olisi hyödyllistä. Se ei kilpaile ruuantuotannon kanssa, ja kraft-ligniiniä syntyy valtava määrä vuodessa sellunkeiton sivutuotteena.

## **4 POLTTOAINEIDEN VALMISTUKSEEN SOVELTUVIA UUSIUTUVIA RAAKA-AINEITA**

Tässä luvussa esitellään muiden kuin lignoselluloosan osien käyttöä polttoaineiden raaka-aineena: käydään tarkemmin läpi erilaisia rasvoja, jätteitä ja perehdytään leviin potentiaalisena uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineena.

### **4.1 Rasvat biopolttoaineiden ja uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineena**

Kuten sanottu erilaisia rasvoja voidaan käyttää biodieselin ja uusiutuvan dieselin sekä lentopolttoaineen raaka-aineina. 95 % biomassapohjaisen dieselin raaka-aineena käytetyistä rasvoista on syötäväksi kelpaavia rasvoja (2015).

#### **4.1.1 Puhtaat rasvat**

Puhtailla rasvoilla tarkoitetaan tässä yhteydessä rasvoja, jotka on eristetty suoraan kasveista käytettäväksi polttoaineen raaka-aineena. Monet puhtaat kasviöljyt ovat ruuantuotantoon kelpaavia, ja etiikka niiden käytössä polttoaineiden valmistukseen on kyseenalainen. Tässä kappaleessa keskitytään kuitenkin käytännön mahdollisuuksiin etiikan sijaan. Puhtaita rasvoja voidaan käyttää suoraan biopolttoaineena tai uusiutuvana polttoaineena tai niiden raaka-aineena. Syömäkelvottomista kasviöljyistä polttoainetuotantoon sopivat esimerkiksi jatropa-,<sup>54</sup> camelina-<sup>55</sup> ja kumipuunsiemenöljyt.<sup>56</sup>

Kuten aiemmin mainittu, kasviöljyjä voidaan käyttää biodieselin, uusiutuvan dieselin ja uusiutuvan lentopolttoaineen raaka-aineina. Lähes kaikkia kasviöljyjä voitaisiin periaatteessa käyttää dieselmoottorissa myös sellaisenaan ainakin, jos moottoria muokattaisiin vähän. Ongelmaksi koituu kuitenkin kasviöljyjen korkea viskositeetti, jonka vuoksi ne kuluttavat moottoria enemmän ja voivat aiheuttaa esimerkiksi tukkeumia. Kasviöljyt myös sisältävät vähemmän energiaa verrattuna fossiiliseen dieseliin.<sup>54,56</sup> Viskositeetin madaltamiseksi kasviöljyjä voidaan sekoittaa dieselin joukkoon, tai viskositeettia voidaan alentaa transesterifikaatiolla, termaalikrakkauksella tai pyrolyysillä.<sup>54</sup> Testattaessa esimerkiksi kumipuunsiemenöljyä sekoitettuna dieseliin, kumipuunsiemenöljyn kulutuksen on havaittu olevan dieseliä suurempaa, minkä arvellaan johtuvan korkeammasta viskositeetista.<sup>56</sup> Kasviöljyn

sekoittaminen dieseliin lisää myös moottorin synnyttämän savun, ja sylinteriin kertyvän noen määrää. Sekoitettaessa kasviöljyä fossiilisen dieselin sekaan, kirjallisuuden perusteella suositeltu kasviöljyn osuus on enintään 50 %.<sup>56</sup>

#### **4.1.2 Jäte- ja tähderasvat**

Jäterasvoja ovat esimerkiksi ruokateollisuuden jäterasva (UCO, used cooking oil) tai Suomessakin kotitalouksilta joulun jälkeen kerätty käytetty kinkun paistorasva. Tähderasvoja puolestaan ovat syömäkelpoisen rasvantuotannon sivuvirrat, jotka eivät kelpaa syötäväksi. Esimerkiksi palmu-<sup>57</sup> ja maissiöljyn<sup>58</sup> tuotannossa syntyy jäteöljyä, joka soveltuu biopohjaisen dieselin tai lentopolttoaineen. (HVO, HEFA, FAME) raaka-aineeksi.<sup>57</sup> Niiden valmistuksesta kerrotaan tarkemmin kappaleessa 2.6 Biomassapohjaiset dieselit. Jäte- ja tähderasvoista valmistettuja polttoaineita voidaan kutsua uusiutuviksi polttoaineiksi, sillä raaka-aineet eivät ole syötäväksi kelpaavia.

UCO:sta, joka voi sisältää sekä kasvi- että eläinrasvoja, voidaan valmistaa esterifikaatiolla FAME:n kaltaista polttoainetta, jätepaistorasvametyyliesteriä (WCOME, waste cooking oil methyl ester).<sup>31</sup> Eläinrasvat sisältävät kuitenkin todella suuren määrän vapaita rasvahappoja, ja niiden transesterifikaatio emäskatalyytin avulla biodieseliksi on tämän vuoksi mahdotonta ilman happamuutta laskevaa esikäsitteilyä. Vapaita rasvahappoja voidaan poistaa tislamalla rasva. Samalla saadaan poistettua muita epäpuhtauksia. Glycerolyysillä eli glyseridin ja rasvahapon välisellä reaktiolla saadaan myös vähennettyä happamuutta.<sup>59</sup>

## **4.2 Muut jätteet ja tähteet polttoaineiden raaka-aineena**

### **4.2.1 Muovijätteet**

Muovinkäyttö ja sen vuoksi myös muovijätteen määrä on nykyään suuri, ja kasvaa jatkuvasti. Muovijätteet voidaan jakaa kotitalouksista ja teollisuudesta peräisiin oleviin jätteisiin tai kierrätettäviin jätteisiin ja niihin, joita ei ole mahdollista kierrättää. Kierrätyskelpoisia muoveja ovat esimerkiksi polypropyleeni, polyeteeni ja polystyreeni. Polyuretaania puolestaan ei pystytä kierrättämään. Biohajoamattomien muovien kierrättäminen takaisin luonnolliseen hiilenkiertoon on haastavaa. Toistaiseksi suurin osa muovista päättyy kaatopaikalle haudattavaksi maahan, ja toiseksi yleisin tapa jätemuovien käsittelylle on sen polttaminen.

Lämpöarvoltaan esimerkiksi polyuretaani vastaakin raakaöljyä. Kierrätystä kuitenkin pyritään kehittämään ja yleistämään jatkuvasti. Yksi tapa muovien uusiokäytölle on niiden konvertoiminen uusiutuviksi polttoaineiksi.<sup>60</sup>

Jotta muoveja voidaan uusiokäyttää, on niiden hiiliketjut pilkottava kemiallisesti pienemmiksi. Tähän voidaan käyttää esimerkiksi pyrolyysia, hydrogenaatiota, kaasutusta, katalyyttistä krakkausta tai lämpökrakkausta. Tällä tavoin esimerkiksi polyetyleniä on saatu muokattua bensiinin raaka-aineeksi sopivaan muotoon, polyetaaniksi ja polyeteeniksi. Toistaiseksi prosessi on kuitenkin erittäin kallis, ja sitä on kehitettävä vielä paljon. Kierrätetystä muovista eristettyjen hiiliketjujen on myös havaittu olevan dieselin hiiliketjujen kaltaisia, mutta tutkimusta niistäkin on jatkettava.<sup>60</sup>

#### **4.2.2 Orgaaniset jätteet etanolin raaka-aineena**

Ruokajätettä syntyy paljon, ja vaikka sitä pyritään vähentämään, totaalinen ruokajätteen syntymisen loppuminen on mahdotonta. Myös ruokajätettä voidaan käyttää uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineena. Siitä voidaan valmistaa vetyä, metaania ja etanolia, joista etanoli on ainoa nestemäinen polttoaine. Etanolin tuotantoon ruokajätteestä on kaksi vaihtoehtoa: eristää neste biomassasta ja fermentoida se, tai fermentoida koko biomassaa. Fermentoinnissa voidaan käyttää erilaisia mikro-organismeja; esimerkiksi hiivoja tai entsyymejä.<sup>61</sup> Samaan kategoriaan ruokajätteen kanssa voidaan lukea myös maatalouden jätteenä syntyvät kasvin osat, kuten riisin kuoret.<sup>24</sup>

Jäte, jota syntyy paljon, ja joka on halpaa kuljettaa ja kerätä on karjan lanta. Lanta sisältää paljon kuituja, ja siten sokereita. Lanta sisältää tosin myös suuria määriä fosforia ja typpeä, jotka täytyy poistaa ennen polttoainetuotantoa. Lannasta voidaan valmistaa etanolia käymisreaktiolla. Ennen tätä lanta hajotetaan anaerobisesti tai esikäsitellään laimealla hapolla sekä hydrolysoidaan entsyymien avulla.<sup>25</sup>

### **4.3 Mikrolevät biopolttoaineiden ja uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineena**

Myös levien<sup>2</sup>, erityisesti mikrolevien<sup>29,62,63,64</sup> käyttöä biopolttoaineiden raaka-aineena on tutkittu. Mikrolevät on laaja joukko erilaisia fotosynteettisiä yksisoluisia organismeja, joiden



koko vaihtelee noin 5–50 µm välillä.<sup>65</sup> Yksinkertaisen rakenteensa vuoksi ne pystyvät tuplaamaan biomassansa vuorokaudessa.<sup>29</sup> Uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineeksi sopivista aineista levät sisältävät hiilihydraatteja, ligniiniä ja rasvahappoja.<sup>2</sup> Mikroleviä pidetään potentiaalisena raaka-aineena uusiutuville polttoaineille, ja erityisesti on tutkittu niiden sisältämien rasvojen käyttöä dieselin raaka-aineena.<sup>29,63,64</sup> Rasvan osuus biomassasta on huomattavasti suurempi kuin terrestrisillä öljykasveilla,<sup>29</sup> mikä on lupaavaa biodieselin tuotannon kannalta. Biodieselin tuottaminen mikrolevän rasvasta vaatii kuitenkin monta eri prosessia: levät on kasvatettava, kerättävä, rasva on eristettävä niistä ja vasta tämän jälkeen biodieseliä voidaan valmistaa leväöljystä transesterifikaatiolla.

#### 4.3.1 Mikrolevien kasvattaminen

Mikroleviä voidaan kasvattaa joko suljetussa tai avoimessa systeemissä.<sup>29,63</sup> Suljettu fotobioreaktori on osoittautunut potentiaalisemmaksi vaihtoehdoksi, sillä sen avulla saavutetaan vakaammat olosuhteet ja suurempi pinta-ala, johon auringon valo osuu.<sup>63</sup> Suljetuista reaktoreista lupaavimpia ovat reaktorit, jotka koostuvat ohuista lasisista tai muovisista putkista,<sup>66</sup> joissa mikrolevät ja vesi kiertävät. Tällöin auringon valon saavuttama pinta-ala on mahdollisimman suuri.<sup>29</sup> Putkien alapuolella oleva pinta on usein valkoinen, jotta se heijastaa valon mahdollisimman hyvin kohti reaktorin putkia. Virtaus on tärkeä levämässän sedimentoitumisen ehkäisemiseksi. Tietyin väliajoin vesi-levä -seos päättyy kaasunpoistokolumniin (degassing column). Poistokolumnissa seosta kuplitetaan ilmalla, jotta siinä oleva liika happi poistuu.<sup>29</sup> Putkiston muoto ja rakenne optimoidaan siten, että se vastustaa mahdollisimman vähän virtausta ja vie mahdollisimman vähän maapinta-alaa, auringon valon saavuttaman pinta-alan maksimoimisen lisäksi.<sup>66</sup>

Suljetussa fotobioreaktorissa haasteena on fotosynteesissä syntyvän hapen kertyminen levä-vesi -seokseen.<sup>29,66</sup> Liian suuri (>400 % ilman happipitoisuudesta) hapen määrä estää fotosynteesin tapahtumista<sup>66</sup> ja saattaa jopa aiheuttaa vahinkoa leville. Happea ei pystytä poistamaan reaktorin putkistosta, vaan sen määrää on säädeltävä muuttamalla putkiston pituutta, eli sitä, kuinka usein levä-vesi -seos päättyy kaasunpoistokolumniin. Putkiston pituuden optimoinnissa tulee ottaa huomioon reaktorin virtausnopeus ja reaktoriin tulevan valon intensiteetti. Levä-vesi -seoksen kaasunpoistokolumnissa viettämän ajan optimointi on tasapainoilua kahden asian välillä: Toisaalta hapen täytyy ehtiä poistua seoksesta tarpeeksi hyvin ennen seuraavaa kierrosta putkistossa. Toisaalta auringonvalo ei saavuta leviä yhtä tehokkaasti kaasunpoistokammiossa, kammion paksuuden vuoksi.<sup>29</sup>

Avoin mikrolevänkasvatussysteemi on suljettuun systeemiin verrattuna edullisempi rakentaa ja ylläpitää. Avoin systeemi on suuri tasainen ”rata”, jossa levä-vesi -seos kiertää. Seoksen on virrattava jatkuvasti sedimentoitumisen estämiseksi. Rata on tavallisesti noin 30 cm syvä, ja yleensä valkoinen albedon maksimoimiseksi. Radan lopussa mikrolevä kerätään, eli se kiertää aina vain yhden kierroksen systeemissä. Avoimessa systeemissä veden kulutus on haihtumisen vuoksi suurempaa kuin suljetussa. Avoin systeemi myös kontaminoituu herkästi muista kuin halutuista levälajeista, ja levän kasvu avoimessa systeemissä on suljettua hitaampaa, sillä auringonvalo saavuttaa levän vain yhdeltä puolelta.<sup>29</sup>

#### 4.3.2 Mikrolevien soveltuvuus polttoaineiden raaka-aineeksi

Etuina mikrolevien käytössä uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineena ovat niiden nopea kasvu, korkea aurinkoenergian hyödyntämiskyky,<sup>2,62</sup> rasvan suuri osuus biomassasta,<sup>29,5</sup> sekä erilaiset kasvualusta ja -olosuhteet verrattuna terrestrisiin kasveihin.<sup>2,25</sup> Levät eivät kilpaile samoista resursseista esimerkiksi ruoka- tai rehuuotannon<sup>29</sup> tai metsätalouden kanssa. Monet mikrolevälajit menestyvät suolaisessa vedessä<sup>2,62</sup> tai jopa jätevedessä,<sup>5</sup> eikä niiden kasvattaminen siis kuluta makean veden resursseja. Juuri ruuantuotannosta poikkeavien resurssitarpeiden vuoksi leväpohjaisten biopolttoaineiden kehittämiseen on kovasti halua<sup>29</sup> ja ne on monesti todettu potentiaalisiksi raaka-aineeksi uusiutuville polttoaineille. Huolimatta siitä, että mikroleviä pidetään potentiaalisena raaka-aineena biopolttoaineille,<sup>64,67,68</sup> niistä ei ole toistaiseksi onnistuttu valmistamaan biopolttoainetta teollisessa mittakaavassa.<sup>5,64,67</sup> Cooney *et al.*<sup>67</sup> mukaan pääsyy tälle on suuri veden ja energian kulutus, joita ei ole vielä pystytty ratkaisemaan.

Rajoittavia tekijöitä ovat kasvatuksen kallis hinta,<sup>2,29,64</sup> levien suuri auringonvalon<sup>2,29</sup> ja tilan tarve<sup>2</sup> sekä vaatimus optimaalisesta kasvatuslämpötilasta.<sup>29,63</sup> Kasvatuslämpötilalla on vaikutusta paitsi kasvunopeuteen, myös rasvojen tuottoon.<sup>63</sup> Koska mikrolevät ovat niin pieniä, ja sisältävät hyvin vähän biomassaa, niiden kerääminen on suhteellisen kallista.<sup>62,64</sup> Myös vedenkulutus on hyvin suurta, mikä aiheuttaa kustannuksia, vaikka käytettäisiinkin merivettä. 1 kg:n tuottaminen leväbiomassaa kuluttaa 1000 kg vettä.<sup>5</sup> Kerätyt levät sisältävät myös hyvin paljon vettä (10–30 % kuivabiomassasta), minkä vuoksi niiden kuivaaminen kuluttaa energiaa.<sup>62,64</sup> Monet leväöljyt sisältävät melko paljon monityydyttymättömiä rasvahappoja, joissa on yli neljä kaksoissidosta.<sup>69</sup> Euroopan biodiesel-standardin mukaan tällaisia rasvoja saa

olla biodieselistä ainoastaan 1 %. Rasvahapot saataisiin kuitenkin pelkistettyä melko helposti katalyyttisellä hydrogenaatiolla – samalla tekniikalla, jolla kasviöljyistä tehdään margariinia.<sup>29</sup> Leväpohjaisten polttoaineiden valmistuksen kokonaiskustannuksia voitaisiin tulevaisuudessa pienentää perustamalla integroituja biojalostamoja.<sup>5</sup>

### 4.3.3 Rasvojen eristäminen mikrolevistä

Polttoainetuotantoa varten rasvat täytyy eristää kerätyistä mikrolevistä. Koska leväsolut poikkeavat huomattavasti terrestristen öljykasvien soluista, myös rasvojen eristäminen leväsoluista on erilaista.<sup>5</sup> Levät voidaan joko kuivata ennen eristystä tai eristää rasvat suoraan märästä leväbiomassasta. Eristäminen märästä biomassasta ei ole yhtä tehokasta kuin eristäminen kuivatusta biomassasta.<sup>64</sup> Vesifaasi erotetaan levästä sentrifugoimalla.<sup>64,68,70,71</sup> Sentrifugoiminen on kuitenkin todella kallista, koska levän konsentraatio vedessä on tavallisesti niin pieni. Kustannustehokkaampi vaihtoehto olisi laskeuttaminen.<sup>5</sup> Kuivaamiseen vaihtoehtoja ovat kylmäkuivaus<sup>68</sup> tai kuivaaminen uunissa.<sup>64</sup> Rasvat on onnistuttu eristämään mikrolevistä ainakin heksaanilla<sup>64,70,71</sup> ja superkriittisellä hiilidioksidilla (SCCO<sub>2</sub>, supercritical carbon dioxide).<sup>64</sup>

Halim *ym* 2011<sup>64</sup> eristivät rasvoja biodieselin tuotantoa varten sekä kuivatusta että kuivaamattomasta *Clorococcum* sp. -mikrolevästä superkriittisellä hiilidioksidilla ja heksaanilla. He poistivat suurimman osan vedestä sentrifugoimalla, ja kuivasivat sen jälkeen osan levästä 85 °C:ssa uunissa. Suoraan märästä biomassasta eristetyn rasvan saanto oli 33 % pienempi kuin kuivatusta biomassasta eristetyn.

### 4.3.4 Bioöljyä mikrolevistä

Miao *ym* 2004<sup>68</sup> valmistivat pyrolyysin avulla kahdesta eri mikrolevälajista, *C. Protothecoides* ja *M. aeruginosa*, bioöljyä, -hiiltä ja -kaasua. Bioöljy koostui rakenteeltaan samankaltaisista suorista hiilivetyketjuista kuin fossiilinen diesel. Sen happipitoisuus oli pienempi, ja tämän vuoksi lämpöarvo (30 MJ/kg ja 29 MJ/kg) suurempi kuin ensimmäisen sukupolven bioöljyillä, esimerkiksi puuöljyllä (21 MJ/kg). Fossiilisen öljyn lämpöarvo on noin 41 MJ/kg. Leväpohjainen bioöljy oli myös stabiilimpaa kuin puuöljy, vaikka ei yhtä stabiilia kuin fossiilinen öljy. Leväpohjaisen bioöljyn typpipitoisuus oli 9,79 %, kun se on tyypillisellä puuöljyllä noin 0,1 % ja fossiilisella öljyllä 0,01-0,7 %. Suuri typpipitoisuus oli peräisin levän proteiineista ja klorofylleista.

#### 4.4 Mäntyöljypiki biopolttoaineiden ja uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineena

Männystä valmistettavan sulfaattisellun keiton sivutuotteena syntyy mäntyöljyä.<sup>72</sup> Mäntyöljypiki (Tall oil pitch, TOP) on mäntyöljyn tislauksessa syntyvä haihtumaton jäännös,<sup>72, 73</sup> jolla ei ole arvoa ihmisen tai eläinten ravintona. Mäntyöljyn määrästä vajaan 30 % on mäntyöljypikeä.<sup>74</sup> Mäntyöljy sisältää rasvahappoja, steroleja ja muita puusta peräisin olevia alkoholeja, pieniä määriä sellunkeitosta peräisin olevia epäorgaanisia komponentteja, kuten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sekä puiden lannoituksesta peräisin olevia metalleja, kuten Ca, Fe, Mg, P, Al, Zn, Mn, V, As ja Si.<sup>75</sup> Mäntyöljypikeä on todettu voitavan käyttää uusiutuvan dieselin (HVO) raaka-aineena.<sup>74,75</sup> Tällöin siitä on kuitenkin poistettava kaikki metallit, sillä ne heikentävät hydrauksessa tarvittavaa katalyyttiä. Kationeja on yritetty poistaa esimerkiksi suodattamalla ja käsittelemällä rikki- ja typpihapolla.<sup>75</sup>

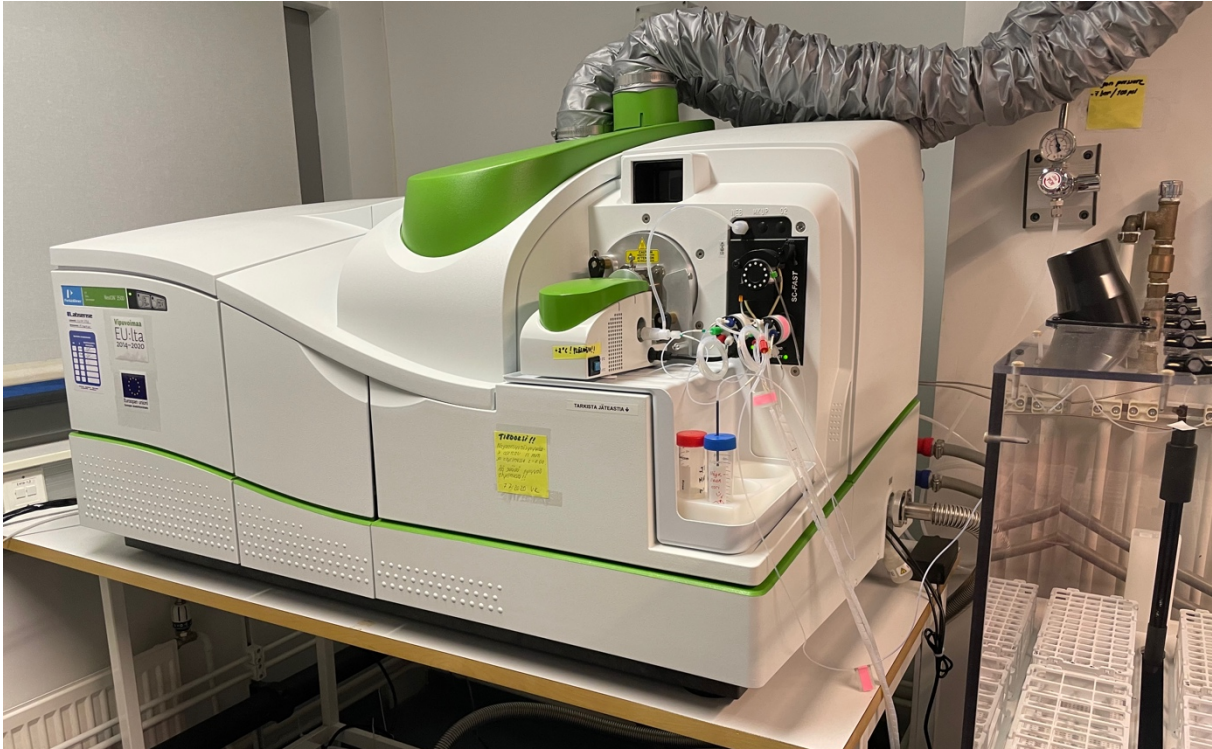
## 5 POLTTOAINENÄYTTEIDEN ALKUAINEANALYTIIKASTA

Induktiivisesti kytketty plasma (ICP) on hyvä tekniikka polttoainenäytteiden alkuaineanalyysiin, koska sillä voidaan analysoida monia alkuaineita samanaikaisesti ja nopeasti. Siitä onkin tullut suosituin monialkuaineanalyysin väline sen alhaisten määritysrajojen, laajan lineaarisen mittausalueen sekä tarkkuuden vuoksi. Induktiivisesti kytketyllä plasmalla voidaan erottaa toisistaan lähes joka ikinen alkuaine. Yleisesti käytössä olevia ICP-tekniikoita ovat ICP-OES (induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektroskopia) ja ICP-MS. ICP-MS-tekniikassa määritysrajat ovat yleensä  $10^{-3}$  kertaa pienemmät ICP-OES :n verrattuna pienemmän taustasignaalin vuoksi<sup>76</sup> ja sillä pystytään erottamaan saman alkuaineen eri isotoopit toisistaan. Siksi ICP-MS onkin tällä hetkellä suosituin tekniikka pienten alkuainepitoisuuksien analysoinnissa.<sup>77</sup> Määritysrajat muuttuvat kuitenkin analysoitavan näytteen mukaan.<sup>76</sup>

Myös muun muassa liekkiatomiabsorptiospektrometrilla (FAAS), elektrotermaalisella atomiabsorptio-spektrometrilla (ETAAS)<sup>77</sup> eli grafiittiuuniatomiabsorptiospektrometrilla (GFAAS)<sup>78</sup> pystytään analysoimaan todella monia alkuaineita, mutta vain yksi alkuaine kerrallaan. Yhdessäkään edellä mainituista tekniikoista ei myöskään saada mitattua tarkasti yhtä pieniä pitoisuuksia kuin ICP-MS -tekniikalla.<sup>77</sup> ICP-MS:n eteen voidaan haluttaessa kytkeä esimerkiksi neste- tai kaasukromatografi mittaustarkkuuden parantamiseksi ja häiriöiden ehkäisemiseksi. Tässä työssä keskitytään ICP-MS -tekniikkaan, sillä sitä on käytetty työn kokeellisen osion suorittamisessa.

### 5.1 ICP-MS –tekniikka

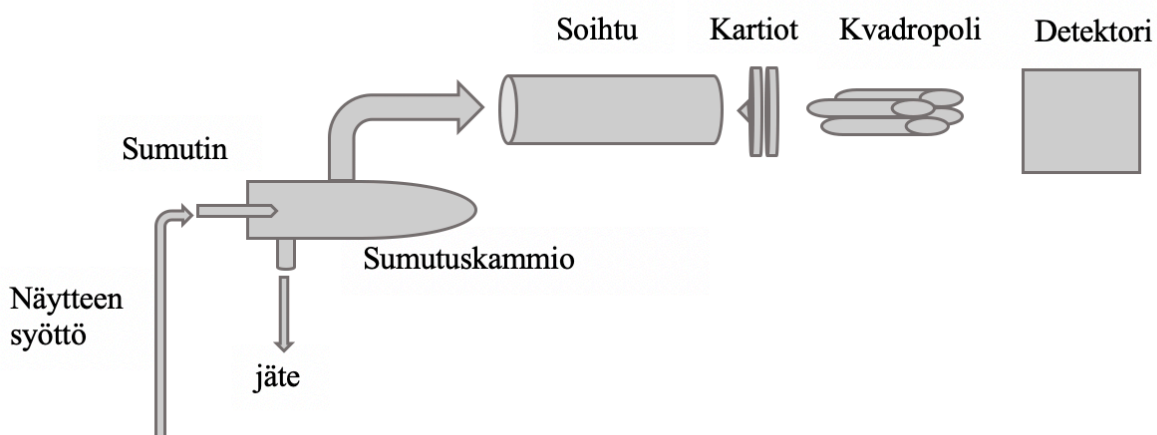
ICP-MS-tekniikan tärkein tekninen ero verrattuna esimerkiksi AAS- ja ICP-OES-tekniikoihin on, että siinä analyyttiatomit ja -molekyylit ohjataan suoraan detektorille analysoitaviksi. Muut tekniikat perustuvat fotonien keräämiseen ja mittaamiseen.<sup>79</sup> Seuraavissa kappaleissa kuvataan ICP-MS-laitteen toimintaperiaate järjestyksessä, jossa näyte etenee laitteistossa. ICP-MS-laite on esitetty kuvassa (Kuva 7) ja näytteen kulkeutuminen laitteistossa kuvassa 8.



Kuva 7. ICP-MS-laite.

### 5.1.1 Näytteen syöttö

Yleensä nestemäinen näyte injektoidaan ICP-MS -laitteelle usein automaattisen näytteensyöttäjän avulla. Näyte pumpataan sumuttimeen tavallisesti peristalttisen pumpun tai ruiskupumpun avulla noin 1 ml/min virtausnopeudella.<sup>77</sup> Joissain tapauksissa näytteen siirtyminen sumuttimeen voi tapahtua myös ilman pumppua alipaineen avulla. Sumuttimessa näyte muutetaan kaasuvirtauksen avulla hienoksi aerosoliksi, joka jatkaa matkaansa sumutinkammioon. Sumutinkammiossa näyteaerosolin pisarat erotetaan toisistaan koon perusteella. Suuret pisarat ohjautuvat jäteletkuun, ja pienet pisarat jatkavat matkaansa plasmasoihduun. Sumutinkammion lämpötilaa säätelämällä voidaan mukauttaa näytteen syöttöä kullekin näytteelle sopivaksi. Esimerkiksi jäädyttämällä sumutinkammiota voidaan estää näytteen liian nopea siirtyminen plasmaan analysoitaessa haihtuvia orgaanisia yhdisteitä.<sup>77</sup> Lämmittämällä sumutinkammiota, voidaan puolestaan saada vahvistettua joidenkin alkuaineiden signaalien intensiteettejä ja laskettua määritysrajoja alhaisemmiksi.<sup>6</sup> Sumutinkammio ja sumutin ovat yleensä materiaaliltaan lasia, mutta molemmista on olemassa myös eri polymeerimateriaaleista valmistettuja sovelluksia.<sup>77</sup>



Kuva 8. Näytteen kulkeutuminen ICP-MS -laitteistossa.

### 5.1.2 Näytteen ionisointi

Useimmiten vaakatasoon asennettu plasmasoihtu koostuu kolmesta sisäkkäisestä putkesta: uloin putki, keskiputki ja näytteesyöttöputki. Uloin putki ja keskiputki on tavallisesti valmistettu kvartsista, näytteesyöttöputki joko kvartsista tai alumiinioksidista. Plasmasoihdussa kulkee kolme kaasuvirtausta. Plasmakaasu, joka on yleensä argon, virtaa uloimman putken ja keskiputken välillä nopeudella 12–17 l/min. Sen tehtävänä on muodostaa plasma. Apukaasu virtaa 1 l/min virtausnopeudella keskiputken ja näytteen syöttöputken välillä muuttaen hieman plasman asentoa. Sumutinkaasu virtaa näytteesyöttöputken läpi 1 l/min virtausnopeudella kuljettaen näytettä mukanaan kohti plasmaa.<sup>77</sup>

Plasmasoihdun ympärille on asennettu teholtaan 750–1500 W RF-kela, joka on yhteydessä RF-generaattoriin. RF-generaattorin avulla RF-kelaan kytketään vaihtovirta, joka muodostaa voimakkaan sähkömagneettisen kentän soihdun yläpuolelle. Sähkömagneettisen kentän voimasta osa argonkaasun atomeista ionisoituu, mikä voimistaa sähkömagneettista kenttää, ja lisää siten argonatomien ionisoitumista entisestään. Näin on saavutettu ICP, induktiivisesti kytketty plasma, johon näyte syötetään. Argonin ensimmäinen ionisoitumispotentiaali 15,8 eV riittää ionisoimaan lähes kaikki jaksollisen järjestelmän alkuaineet.<sup>77</sup>

### 5.1.3 Näytteen kuljettaminen plasmasta massa-analysaattoriin

ICP-MS -tekniikan haastavin vaihe on näytteen kulkeutuminen plasmasta normaali-ilmanpaineesta  $10^{-6}$  Torr -paineiselle massadetektorille. Aluetta, johon ionit siirtyvät plasmasta, kutsutaan rajapinnaksi. Se on jäädytetty tavallisesti vedellä, ja se koostuu kahdesta metallisesta kartiosta. Ensin ionit läpäisevät näytekartion 0,8–1,2 mm halkaisijaltaan olevan reiän. Tämän jälkeen ne läpäisevät pienemmän ja jyrkempi reunaisen skimmer-kartion, jonka reiän halkaisija on vain noin 0,4–0,8 mm. Jossain laitemalleissa on käytössä myös kolmas, hyperskimmer-kartio. Useimmiten kartiot on valmistettu nikkelistä, mutta myös platinakartioita käytetään, sillä ne kestävät paremmin korroosiota.<sup>77</sup>

Kartioilta ionit ohjautuvat linseille, jotka vastaavat ionioptiikasta. Linssien ympärillä on  $10^{-3}$  Torr vakuumpaine. Toisin kuin nimi antaa ymmärtää, linssit eivät koostu perinteisistä lasisista linseistä vaan metallisista levyistä, putkista ja ionipeileistä, joihin on kytketty jännite. Sähköisen jännitteen avulla linssit ohjaavat analysoitavia ioneja oikeaan suuntaan. Ainoastaan sähköisesti varautuneet kappaleet, eli ionit, läpäisevät linssit ja pääsevät massadetektorille. Ionien ohjaamisen ja neutraalien kappaleiden pääsyn estämiseksi linssien tarkoituksena on saada mahdollisimman iso osa analysoitavista ioneista kohdistettua massa-analysaattoriin. Erillisten linssien jännitteitä voidaan säädellä tietokoneen avulla, ja näin optimoida analyytin kulkeutumista niiden läpi.<sup>77</sup>

### 5.1.4 Massa-analysaattori

Massa-analysaattorissa analysoitavat ionit erotetaan toisistaan massa-varaussuhteen perusteella. On olemassa kolmenlaisia kaupallisia massa-analysaattoreita, joista yleisimmin ICP-MS -tekniikassa käytössä oleva kvadrupoli-massaerotin esitellään tässä. Kvadrupoli koostuu neljästä keskenään saman pituisesta (15–25 cm), 1 cm halkaisijaltaan olevasta pyöreästä tai hyperbolisesta putkesta. Putket on tavallisesti valmistettu ruostumattomasta teräksestä, molybdeenistä tai joskus keraamisesta materiaalista. Kvadrupolin putkiin kytketään vaihtovirta niin, että vierekkäisten putkien jännite on vastakkaisuuntainen ja vastakkaisen saman suuntainen. Jännitteen vaihdellessa putkien välillä, haluttu ioni kulkeutuu putkien keskellä kohti massadetektoria. Jännite valitaan kullakin hetkellä analysoitavalle alkuaineelle sopivaksi, jolloin kvadrupolissa olevat muut alkuaineet eivät ohjaudu oikeaan suuntaan. Vertaamalla massadetektorille päätyvien ionien signaalin vahvuutta nollanäytteiden ja kalibrointinäytteiden signaaleihin, saadaan määritettyä analyytin pitoisuus näyteliuoksessa.<sup>77</sup>



## 5.2 Häiriöt ICP-MS -tekniikassa

ICP-MS -tekniikassa, kuten kaikissa analyysitekniikoissa tapahtuu mittaushäiriöitä. Niiden ehkäiseminen tai kompensoiminen tuottaa usein haasteita, vaikka ICP-MS -tekniikan häiriöt ovatkin tunnettuja ja hyvin ymmärrettyjä. On hyvä tiedostaa yleisimmät häiriöt, jotta ne voidaan huomioida näytteen käsittelyssä ja tulosten tulkinnassa.<sup>77</sup> Seuraavissa kahdessa kappaleessa on esitelty yleisimmät häiriöt ICP-MS -tekniikassa.

### 5.2.1 Spektraalihäiriöt

Spektraalihäiriössä toisen alkuaineen isotooppi, joidenkin alkuaineiden muodostama yhdiste tai kahdesti varautunut ioni saa saman massa-varaus -suhteen kuin analyytti. Esimerkiksi pii ja hiilimonoksidi saavat molemmat massaluvun 14. Useilla alkuaineilla on isotooppeja, joilla on sama massaluku. Näiden alkuaineiden analyysi onnistuu parhaiten valitsemalla analysoitavaksi kunkin aineen isotooppi, jonka kanssa muilla alkuaineilla ei ole samaa massalukua. Myös vertaamalla eri isotooppien massaluvuille mitattujen intensiteettien suhteita, voidaan korjata isobaarista spektraalihäiriötä.<sup>77</sup>

Käytettäessä argonkaasua, se saattaa muodostaa muiden alkuaineiden kanssa molekyylejä, jotka saavat saman  $m/z$ -arvon kuin analyytti. Myös oksideja, hydridejä ja hydroksideja muodostuu usein, mikäli näyte tai laimennin sisältää happea tai vetyä.<sup>77</sup> Joidenkin alkuaineiden toinen ionisaatiopotentiaali on alle argonin ensimmäisen ionisaatiopotentiaalin 13,8 eV, jolloin nämä voivat muodostaa myös kahdesti varautuneita ioneja, joiden massa-varaus -suhteet voivat saada saman arvon ICP-MS -mittaustekniikka kuitenkin perustuu oletukseen, että analyytti-ionit ovat yhdesti varautuneita.<sup>77</sup>

Tehokkain keino spektraalihäiriöiden ratkaisemiseksi on käyttää korkean erotuskyvyn massaspektrometriä, jolla voidaan erottaa pienetkin erot massa-varaus -suhteissa. Jäähdyttämällä reaktiosolua voidaan vähentää siellä tapahtuvia kemiallisia reaktioita, eli yhdisteiden muodostumista. Argonyhdisteiden muodostumista ollaan onnistuttu vähentämään myös käyttämällä mahdollisimman kylmää plasmaa. Tällöin kuitenkin tulee ilmi muita ongelmia, kuten analyytin määritysrajojen nousu ja ionisoimispotentiaalilasku.<sup>77</sup>

### 5.2.2 Matriisihäiriöt

Yksinkertaisin matriisihäiriön tyypeistä on analyytin signaalin tuhoutuminen liuoksessa olevien kiinteiden partikkelien tai suuren happokonsentraation vuoksi. Nämä saattavat häiritä aerosolin muodostumista tai pisaroiden jaottelua koon perusteella. Myös muutokset näyteliuoksen viskositeetissa vaikuttavat näytteen sumuttumiseen. Matriisin vaikutuksesta myös näytteen ionisoituminen saattaa muuttua. Yleisin tapa kompensoida matriisihäiriötä on sisäisen standardin käyttö. Kun sisäisen standardin signaali muuttuu, voidaan tulkita muutoksia näytteen syötössä, ja muokata niiden avulla mittaustuloksia.<sup>77</sup>

### 5.3 Polttoainenäytteiden analysointi ICP-MS -tekniikalla

Polttoainetuotteet sisältävät useita eri metalleja pitoisuustasolla  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , ja niiden pitoisuuksien määrittäminen on tärkeää esimerkiksi ympäristöriskien arvioinnin vuoksi. Biomassapohjaisissa polttoaineissa raskasmetalleja ja rikkiä, jotka aiheuttavat päästöjä palamisprosessissa, on vain murto-osa verrattuna fossiilisiin polttoaineisiin.<sup>80</sup> Sen sijaan ne sisältävät typpeä, klooria, rautaa ja alkalimetalleja.

Myös polttoaineen raaka-aineena käytettävien materiaalien alkuaineanalytiikka on tärkeää, sillä osa metalleista häiritsee/ tuhoaa polttoaineen valmistusprosessissa tarvittavaa katalyyttia ja osa aiheuttaa korroosiota reaktoreissa.<sup>85</sup> Osa metalleista aiheuttaa haitallisia ilmansaasteita. Katalyyttiä häiritseviä metalleja ovat esimerkiksi nikkeli ja vanadiini<sup>85</sup> ja korroosiota aiheuttavat esimerkiksi nikkeli ja kromi<sup>82</sup>. Levät sisältävät suuria pitoisuuksia arseenia sisältäviä ribosideja, sillä niillä on tärkeä rooli arseenin kierrossa merissä.<sup>86</sup> Koska arseenipäästöt ovat erittäin haitallisia, arseenipitoisuuden mittaaminen ja arseenin poistaminen polttoaineiden raaka-aineena käytettävästä leväbiomassasta on tärkeää.

ICP-MS:llä voidaan analysoida öljypohjaisia näytteitä kahdella tavalla: laimentamalla näytteet orgaaniseen liuottimeen, ja analysoimalla sellaisenaan tai esikäsittelemällä näytteet niin, että saadaan analysoitua vesipohjaisia liuoksia.<sup>8</sup> Kolmas, vähiten käytetty vaihtoehto on näytteen emulsointi ennen injektioimista laitteelle.<sup>81</sup> Kaikissa vaihtoehdoissa on omat haasteensa sekä hyvät ja huonot puolensa. Kappaleissa 5.3.1 ja 5.3.2 perehdytään näytteen esikäsitteilyyn ennen analyysia, ja eri tavalla esikäsiteltyjen näytteiden analyysiin.

### 5.3.1 Orgaaniseen liuottimeen laimennettujen näytteiden analysointi ICP-MS:lla

Nopein ja tehokkain sekä yleisin ja useimmin suositeltu vaihtoehto polttoainenäytteiden analyysiin ICP-MS:lla on näytteen laimentaminen orgaaniseen liuottimeen, ja analysoiminen sellaisenaan.<sup>8,82</sup> Vielä nopeampaa olisi tietysti syöttää näyte laitteelle sellaisenaan, laimentamatta sitä. ICP-MS -laitteen matriisihäiriöalttiuden vuoksi polttoainenäytteet joudutaan kuitenkin laimentamaan ennen analyysia. Laimentamattoman näytteen injektioiminen ICP:lle saattaa aiheuttaa esimerkiksi signaalin intensiteetin heikkenemistä ja jopa plasman sammumisen. Laimentaminen nostaa aina määrittäysrajoja,<sup>6</sup> sillä näytteen määrittäysraja saadaan kertomalla laitteen määrittäysraja näytteen laimennuskertoimella.

Silloinkin, kun analysoidaan orgaanisia näytteitä suoraan laimennettuna orgaaniseen liuottimeen, on tehtävä joitain toimenpiteitä ennen laimennusta. Näyte on otettava siten, että se edustaa koko näytteenottosäiliötä; on esimerkiksi varmistettava sekoittamalla, että näyte sisältää kaikkia säiliön sisältämiä komponentteja, eivätkä esimerkiksi raskaat komponentit ole painuneet pohjalle. Ennen näytteen laimentamista, näyteastia on jälleen sekoitettava huolellisesti 30 sekunnin ajan. Mikäli näyte on sekoituksesta huolimatta heterogeeninen, se tulee homogenisoida esimerkiksi sonikoimalla ultraäänihauteessa. Jos näyte sisältää kiinteitä partikkeleita, se tulee suodattaa sopivan kokoisella ruiskusuodattimella ennen laimentamista.<sup>83</sup>

Orgaanisten näytteiden analyysissä käytetään yleensä korkeampaa tehoa ja matalampaa näytteen syöttönopeutta, sillä orgaanisten komponenttien hajottaminen plasmassa vaatii korkeampaa energiaa.<sup>84</sup> Haasteita orgaanisten näytteiden syötössä ICP-MS:lle ovat esimerkiksi näytekartion ja plasmasoihdun nokeentuminen erityisesti suurilla virtausnopeuksilla (yli 100  $\mu\text{l min}^{-1}$ ), matriisi- ja spektraalihäiriöt sekä sumuttimen<sup>8</sup> tai näytetikun tukkeutuminen. Sumuttimen tukkeutumista voidaan ehkäistä käyttämällä halkaisijaltaan hieman suurempaa sumutinta. Bettmer *ym* 2011<sup>8</sup> saivat ehkäistyä sumuttimen tukkeutumisen syöttämällä mittausten välissä 2–3 kertaa 2  $\mu\text{l}$  isopropanolia. Isopropanoli aiheutti hetkellisen paineen nousun systeemissä, mikä esti tehokkaasti tukkeutumisen. Hiilen kertymistä kartioihin voidaan ehkäistä esimerkiksi käyttämällä näytteen syötössä lasersädettä (laser ablation)<sup>85</sup> ja syöttämällä apukaasuna happea<sup>87</sup>, joka parantaa orgaanisen aineksen palamista. Orgaanisen matriisin aiheuttamia matriisihäiriöitä on saatu ehkäistyä käyttämällä menetelmää, jossa plasmaan syötetään samanaikaisesti orgaanista ja vesiliukoista liuosta (multinebulization based system).<sup>82</sup> Mittaustarkkuuden parantamiseksi on testattu useita erilaisia sumuttimia, kuten

ultraäänisumutinta (USN, ultrasonic nebulizer)<sup>87,88</sup> ja suoran injektioonin korkean tehokkuuden sumutinta (DIHEN, direct injection high efficiency nebulizer)<sup>84</sup>.

Orgaanisten näytteiden analyysissä matriisiltaan näyteliuosten kaltaisten standardiliuosten valmistaminen on haastavaa. Sisäisen standardin käytöllä voidaan kompensoida matriisien eroavaisuuksista aiheutuvia häiriöitä.<sup>8</sup> Monialkuaineanalyysissä on käytettävä useaa eri sisäistä standardia, sillä kullekin analyyttille käytetyn sisäisen standardin massaluvun suositellaan olevan niin lähellä analyytin massalukua kuin suinkin mahdollista.<sup>89</sup> Käytettäessä standardin lisäysmenetelmää, ongelmia matriisien samankaltaisuudessa ei ole. Menetelmän käyttö on kuitenkin sitä työlämpi, mitä enemmän analysoitavia näyteliuoksia on. Isotooppilisäyksen käyttö on yksi vaihtoehto matriisiefektien kompensoimiselle.

### **5.3.2 Näytteiden happohajotus ja analysointi ICP-MS:lla**

Näyte voidaan esikäsitellä vesiliukoiseksi happohajotuksen avulla. Menetelmä on hidas ja työläs, ja siinä on melko suuri riski kontaminaatioon ja haihtuvien analyyttien menetykseen tai orgaanisen aineksen mineralisaatioon.<sup>82</sup> Happohajotus voidaan toteuttaa esimerkiksi mikroaaltoavusteisesti<sup>90,91</sup> tai pommikalorimetrin<sup>91</sup> avulla. Näistä menetelmistä mikroaaltoavusteinen hajotus on todettu tehokkaammaksi ja vähemmän happoa kuluttavaksi.<sup>91</sup> Mikroaaltoavusteisessa hajotuksessa näytettä ja väkevää happoa (usein typpihappo) käsitellään korkeassa paineessa laboratoriokäyttöön tarkoitetussa mikroaaltohajotuslaitteistossa. Biologisia näytteitä käsitellessä mikroaaltohajotuksessa käytetään usein typpihapon lisäksi vetyperoksidia.<sup>91</sup> Raaka-aineena käytettävät kiinteät aineet, kuten selluloosa, voidaan hajottaa mikroaaltouunilla esimerkiksi vetyperoksidissa.<sup>85</sup> Happohajotuksen jälkeen näyte voidaan laimentaa veteen ja analysoida.<sup>85, 91</sup> Analysoitaessa vesipohjaisia näytteitä, matriisihäiriöt ovat paljon harvinaisempia, eikä hiilen kertyminen ole ongelma kuten analysoitaessa orgaanisia näytteitä sellaisenaan.

## 6 POLTTOAINENÄYTTEIDEN ANALYTIikka

ICP-MS:llä mitattavien metallipitoisuuksien lisäksi polttoainenäytteistä mitataan myös muiden alkuaineiden pitoisuuksia sekä muita ominaisuuksia. Dieselin laatua kuvaavista parametreista tärkeimpiä ovat sen tiheys, aromaattipitoisuus, rikkipitoisuus, tislaukslämpötila sekä dieselin palamislaatua kuvaava setaaniluku. Mitä korkeampi setaaniluku, sitä vähemmän NO<sub>x</sub>- ja pienhiukkaspäästöjä polttoaineen käytöstä syntyy. Setaani luku riippuu polttoaineen kemiallisesta koostumuksesta. N-parafiineilla on yleensä korkein setaaniluku, eli paras palamislaatu, aromaattisilla hiilivedyillä alhaisin. Arvioimista varten polttoaineen kemiallinen koostumus voidaan selvittää kaasui- tai nestekromatografilla.<sup>92</sup> Toisin kuin dieselin, lentopolttoaineen tulee sisältää riittävä määrä aromaattisia komponentteja. Uusiutuva diesel on fossiilisen dieselin kaltaista kemialliselta rakenteeltaan, ja sen laatua voidaan arvioida samoilla menetelmillä kuin fossiilisen dieselin. Myös FAME:n setaaniluku on merkittävä sen laadun määrittämisessä.<sup>93</sup>

Tärkeimmät bensiinin laatua kuvaavat parametrit ovat sen höyrynpaine, syttymispiste, tislaukslämpötila ja aromaattien ja rikin pitoisuudet. Bensiineillä palamislaadusta kertoo oktaaniluku. Bensiinit ovat yleensä sekoitteita, joissa on eri suhteissa eri polttoainelaatuja. Oktaaniluku ei ole suoraan verrattavissa bensiinin sisältämiin komponentteihin vaan sen määrittämiseen on kehitetty useita erilaisia laskutapoja.<sup>94</sup> Etanolilla on korkeampi höyrynpaine ja oktaaniluku kuin bensiinillä, lisääminen bensiinin joukkoon voi jopa parantaa polttoaineen ominaisuuksia.<sup>95</sup>

## 7 YHTEENVETO

Uusiutuvien polttoaineiden ja biopolttoaineiden raaka-aineeksi kelpaavat käytännössä kaikki materiaalit, jotka sisältävät hiilivetyjä, jotka ovat konvertoitavissa kemiallisesti sopivaan muotoon. Raaka-aineen syömäkelpoisuus määrittelee, onko kyse biopolttoaineesta, vai voidaanko tuotetta kutsua uusiutuvaksi polttoaineeksi. Sokerit, selluloosa ja hemiselluloosa pystytään konvertoimaan etanoliksi, jota voidaan käyttää sekoitettuna bensiiniin tavallisessa bensiinimoottorissa tai sellaisenaan, erikseen etanolia varten kehitetyssä moottorissa. Erilaisista rasvoista ja öljyistä voidaan valmistaa dieseliä; FAME:a eli rasvahappometyyliestereitä tai hiilivedyistä koostuvaa, enemmän fossiilista dieseliä kemialliselta koostumukseltaan muistuttavaa uusiutuvaa dieseliä.

Uusiutuvien polttoaineiden tuotantoa kehitetään ja tutkitaan jatkuvasti, ja uusia raaka-aineeksi kelpaavia materiaaleja pyritään keksimään ja löytämään. Biopolttoaineiden ja uusiutuvien polttoaineiden valmistukseen myös liittyy useita eettisiä ja taloudellisia haasteita, joihin pyritään löytämään ratkaisuja tulevaisuudessa. Myös polttoainetuotannon energiatehokkuus aihe vaatii kehitystä tulevaisuudessa. Energiatehokkuutta voitaisiin tulevaisuudessa parantaa myös yhdistämällä biopolttoaineen valmistus jo olemassa olevien tehtaiden yhteyteen, joissa hyödynnetään samoja raaka-aineita. Esimerkiksi ruokatehtaan yhteydessä syntyvä jättemateriaali voitaisiin hyödyntää polttoainetuotannossa ruokatehtaan yhteyteen rakennetussa jalostamossa tai vastaavalla tavalla sellutehtaan yhteydessä. Tämän tyyppinen polttoainetalostamoja onkin jo olemassa, esimerkiksi UPM:n jalostamo Lappeenrannassa.<sup>96</sup>

Levien käyttöä polttoaineiden raaka-aineena on tutkittu jo vuosikymmeniä, ja sen toivoisi lähitulevaisuudessa etenevän käytännön tasolle. Myös uusien, vielä käyttämättömien raaka-aineiden tutkiminen uusiutuviin polttoaineisiin käytettäväksi olisi tarpeellista.

Perustuen siihen, että karjanlanta on hyvää raaka-ainetta polttoaineisiin, voisikohan esimerkiksi koirien tai eläinpuistossa olevien eläinten ulosteen kerätä jalostettavaksi. Ulosteen kerääminen kaikkialta erikseen, ja kuljettaminen jalostettavaksi olisi tehotonta, mutta esimerkiksi koirapuistoihin, husky-tarhoille ja eläinpuistoihin voitaisiin asentaa erillisiä ulosteenkeräyspönttöjä, jolloin ulostemassaa saataisiin kerättyä suhteellisen suuri määrä kerralla. Vedenkäytön kannalta nykyisin yleisesti käytössä olevaa vesiklosettia tehokkaampi

vaihtoehto olisivat kuivakäymälät. Näistä myös ihmisten uloste voitaisiin kerätä kootusti polttoaineteollisuutta varten.

## **KOKEELLINEN OSA**



## 8 JOHDANTO

Työn kokeellinen osa on suoritettu maaliskuu-syyskuussa 2020 Nesteellä Kilpilahden Tutkimus ja kehitys –yksikössä. Kokeellisen osan aiheena on menetelmän testaus ja kehitys polttoaineiden, niiden erilaisten raaka-aineiden sekä esikäsittelytuotteiden alkuaineanalyysiin ICP-MS-laitteella. Kokeellinen osa koostuu kolmesta erillisestä osiosta: pesuliuostesteistä, bensiinin haihtuvien yhdisteiden testauksesta sekä menetelmän testaus ja validointi -osiosta.

Ensimmäisessä osassa, pesuliuostesteissä, optimoidaan kokeellisessa osassa käytetyille ICP-MS-laitteelle mahdollisimman tehokkaat pesuohjelmat kaikille tulevaisuudessa käytettäville liuottimille. Osiossa Bensiinin haihtuvat yhdisteet, tutkitaan bensiinissä esiintyvien matalassa lämpötilassa kiehuvien, helposti haihtuvien yhdisteiden säilyvyyttä tutkittavissa näytteissä eri näytteenkäsittelyvaiheissa. Kolmannessa osassa keskitytään alkuaineanalyysimenetelmien testaukseen ja validointiin useille eri näytematriiseille. Nesteen oma menetelmä (NM 534) validoidaan erilaisille rasvoille ja mäntyöljyille (TOP) ja kansainvälisen standardin mukainen menetelmä ASTM D8110 validoidaan bensiini-, diesel- ja lentopolttoainenäytteille sekä erilaisille rasvanäytteille. Myös menetelmän ASTM D8110 toimivuutta mäntyöljyille testataan.

### 8.1 Kokeissa käytetyt laitteet, välineet ja reagenssit

Työn eri osioissa käytettiin suurelta osin samoja laitteita ja reagensseja. Ne on päällekkäisyyksien välttämiseksi esitetty tässä, yksittäisiä työn osioita käsittelevien kappaleiden sijaan. Laitteet on ilmoitettu taulukossa 2 ja reagenssit taulukossa 3. Nesteellä uusiutuvien ja fossiilisten polttoaineiden alkuaineanalyysiin ICP-MS:lla käytetyt menetelmät on ilmoitettu taulukossa 4. Työssä käytettiin automaattipipettejä, ja orgaanisten liuottimien viskoottisuuden vuoksi pipetointi suoritettiin käänteisesti. Kaikki työssä käytetyt astiat oli pesty typpihapolla ja huuhdeltu tämän jälkeen ultrapuhtaalla vedellä. Mittapullot ja koeputket olivat materiaaliltaan borosilikaattia ja mittapullojen korkit teflonia.

Taulukko 2. Kokeissa käytetyt laitteet, niiden mallit ja työn osat, joissa niitä käytettiin

Laite	Malli	Työn osat, joissa käytetty
ICP-MS	Agilent 7700	Kaikissa työn osissa
Automaattinen näytteensyöttäjä	Agilent ASX-500	Kaikissa työn osissa
Vaaka	Mettler Toledo xpe205	Kaikissa työn osissa
ICP-MS/MS	Agilent 8900	Bensan haihtuvat yhdisteet
Puhdasvesijärjestelmä	Milli-Q Integral 10	Bensan haihtuvat yhdisteet
Typrikaasuhaihdutin	Lieblisch TM-130-36	Bensan haihtuvat yhdisteet
Mikroaltohajotuslaitteisto	Milestone Ultra Wave	Bensan haihtuvat yhdisteet

Taulukko 3. Kokeissa käytetyt reagenssit, niiden valmistajat, pitoisuudet ja käyttö

Reagenssi	Pitoisuus	Valmistaja	Käyttö
A-Solv ICP Solvent	-	Agilent Technologies	Liuotin, pesuliuos
PremiSolv ICP Solvent	-	Conostan	Liuotin, pesuliuos
Ksyleeni (isomeerien seos)	-	WWR	Liuotin, pesuliuos
Jäätikkahappo	100 %	Merck KGaA	Pesuliuos
Stabilisaattori	-	Conostan	A-Solv, PremiSolv
Perusöljy	-	Conostan Blank Oil	Viskositeetin säätely
S-21+K	1000 ppm	Conostan	Kalibrointistandardit
Alkuainestandardi As, Co, Li	100 ppm	LGC	Kalibrointistandardit
Alkuainestandardi As	1000 ppm	Conostan	Kalibrointistandardit
Alkuainestandardi Ce	1000 ppm	Conostan	Kalibrointistandardit
Alkuainestandardi Co*	1000 ppm	Conostan	Kalibrointistandardit
Alkuainestandardi Li*	1000 ppm	Conostan	Kalibrointistandardit
Alkuainestandardi Pd	1000 ppm	LGC	Kalibrointistandardit
Alkuainestandardi Pt	1000 ppm	LGC	Kalibrointistandardit
Alkuainestandardi W	1000 ppm	Conostan	Kalibrointistandardit
Multistandardi**	500 ppm	Agilent Technologies	QC-liuokset
Alkuainestandardi As	1000 ppm	LGC	QC-liuokset
Alkuainestandardi Ce	100 ppm	LGC	QC-liuokset
Alkuainestandardi Co*	1000 ppm	Conostan	QC-liuokset
Alkuainestandardi Li*	1000 ppm	Conostan	QC-liuokset
Alkuainestandardi Pd*	1000 ppm	LGC	QC-liuokset
Alkuainestandardi Pt*	1000 ppm	LGC	QC-liuokset
Alkuainestandardi W	1000 ppm	LGC	QC-liuokset
Alkuainestandardi Y	1000 ppm	Conostan	Sisäinen standardi
Alkuainestandardi Sc	2000 ppm	Conostan	Sisäinen standardi
Alkuainestandardi Be	1000 ppm	Conostan	Sisäinen standardi

\*Tähdellä merkityille alkuaineille kalibrointistandardi- ja QC-liuoksissa käytetään saman valmistajan liuoksia.

\*\*Tähdillä merkitty alkuainestandardi sisältää alkuaineet: Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn

Taulukko 4. Nesteellä käytössä olevat menetelmät uusiutuvaan ja fossiiliseen polttoainetuotantoon liittyvien näytteiden alkuaineanalyysiin ICP-MS:lla

Menetelmä	Liuos
NM 534	Ksyleeni
ASTM D8110	Kerosiinipohjainen hajuton kaupallinen liuos (A-Solv, PremiSolv)
ASTM D8110M*	Kerosiinipohjainen hajuton kaupallinen liuos (A-Solv, PremiSolv)

\*Modifikaatio, polttoainetuotteille tarkoitetulla menetelmällä analysoidaan rasvoja (raaka-aineita).

## 8.2 Liuokset ja niiden valmistus

Kalibrointistandardiliuokset, QC-liuokset ja niiden kantaliuokset valmistettiin samalla periaatteella kussakin työn osassa. Standardi- ja QC-liuosten sekä niiden kantaliuosten valmistus on esitetty taulukoissa 5 ja 6. Ne ja tutkittavat näytteet laimennettiin aina keskenään samaan liuottimeen. Osa alkuaineista lisättiin kantaliuoksiin ainoastaan menetelmän validoinnissa, sillä niiden mittaaminen ei ollut oleellista työn muissa vaiheissa. Nämä alkuaineet on merkitty taulukossa suluilla. Standardiliuokset oli aina valmistettu enintään 48 tuntia ennen niiden mittaamista. Näyteliuokset valmistettiin analyysipäivänä. Sisäisenä standardina käytettiin berylliumia, skandiumia ja yttriumia, joita lisättiin kaikkiin analysoitaviin näyte-, kalibrointi- ja QC-liuoksiin 100 µg litraan.

Taulukko 5. Kalibrointistandardi- ja QC-liuosten kantaliuosten sisältämät alkuaineet, niiden pitoisuudet ja liuosten valmistus

Kantaliuos	Alkuaine ja sen pitoisuus kantaliuoksessa (mg/l)		Valmistus
	Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, (Sb), Si, Sn, Ti, V, Zn	As, (Ce), Co, Li, (Pd), (Pt), (Sr), (W)	
Std-KL1	0	10	0,5 g alkuainestandardeja As, Co, Li (1000 ppm) (ja Ce, Pd, Pt, Sr, W (1000 ppm)) 50 ml:aan liuotinta
Std-KL2	10	1	0,5 g S-21+K (1000 ppm), (0,5g alkuainestandardia Sb (1000 ppm)) ja 5 ml Std-KL1:a 50 ml:aan liuotinta
Std-KL3	1	0,1	5 ml Std-KL2: a 50 ml:aan liuotinta
QC-KL1	0	10	0,5 g alkuainestandardeja As, Co ja Li (1000 ppm) (0,5 g alkuainestandardeja Ce, Pd, Pt, Sr, W (1000 ppm)) 50 ml:aan liuotinta
QC-KL2	10	1	1 g multistandardia (500 ppm), (0,5g alkuainestandardia Sb (1000 ppm)) ja 5 ml QC-KL1:a 50 ml:aan liuotinta
QC-KL3	1	0,1	5 ml QC-KL2: a 50 ml:aan liuotinta

Taulukko 6. Kalibrointistandardi- ja QC-liuosten sisältämät alkuaineet, niiden pitoisuudet ja liuosten valmistus

Standardi	Alkuaine ja sen pitoisuus standardi- tai QC-liuoksessa ( $\mu\text{g/l}$ )		Valmistus
	Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, (Sb), Si, Sn, Ti, V, Zn	As, (Ce), Co, Li, (Pd), (Pt), (Sr), (W)	
Std 1	1	0,1	25 $\mu\text{l}$ Std-KL1 25 ml:aan liuotinta
Std 2	10	1	250 $\mu\text{l}$ Std-KL1 25 ml:aan liuotinta
Std 3	20	2	500 $\mu\text{l}$ Std-KL1 25 ml:aan liuotinta
Std 4	50	5	125 $\mu\text{l}$ Std-KL2 25 ml:aan liuotinta
Std 5	100	10	250 $\mu\text{l}$ Std-KL2 25 ml:aan liuotinta
Std 6	500	50	1250 $\mu\text{l}$ Std-KL2 25 ml:aan liuotinta
Std 7	1000	100	2500 $\mu\text{l}$ Std-KL2 25 ml:aan liuotinta
QC1	1	0,1	250 $\mu\text{l}$ QC-KL1 25 ml:aan A-SOLV: a
QC2	50	5	125 $\mu\text{l}$ QC-KL2 25 ml:aan liuotinta
QC3	100	10	250 $\mu\text{l}$ QC-KL2 25 ml:aan liuotinta
QC 4	600	60	1500 $\mu\text{l}$ QC-KL2 25 ml:aan liuotinta

Kaikkiin standardi- ja QC-liuoksiin lisättiin 250  $\mu\text{l}$  (100  $\mu\text{g/l}$ ) sisäistä standardia ennen mittapullon täyttämistä liuottimella.

Käytettäessä liuottimena ksyleeniä, kalibrointistandardi- ja QC-liuoksiin lisättiin perusöljyä noin 0,001 g/ l ennen mittapullon täyttämistä merkkilavuuteen, jotta liuokset saatiin viskositeetiltaan näyteliuosten kaltaiseksi.

## 9 PESULIUOSTESTIT

### 9.1 Tausta

Pesuliuos on ICP-MS:lla jokaisen näytteen jälkeen laitteelle syötettävä puhdas liuos, jonka tehtävänä on puhdistaa laitteistosta edellisen näytteen jäämät ennen seuraavan näytteen analysointia. Pesuliuoksia voi olla yksi tai useampi, ja pesuaikoja, eli sitä kuinka kauan mitäkin pesuliuosta imetään, voidaan säätää tarpeiden mukaisesti. Automaattisen näytteensyöttäjän avulla näytetikku siirtyy jokaisen näytteen jälkeen automaattisesti ensimmäiseen pesuliuokseen, ja suorittaa pesuohjelman laitteen asetusten mukaisesti.

Perinteisesti Nesteellä on käytetty kahta pesuliuosta, joina molempina on ollut käytössä olevan menetelmän mukainen liuotin (Taulukko 4). Vaikka molemmat pesuliuokset ovat samaa liuotinta, on hyödyllistä, että pesu suoritetaan kahdessa osassa, jolloin jälkimmäinen pesuliuos säilyy puhtaampana. On kuitenkin huomattu, etteivät käytössä olevat liuottimet puhdista laitetta täysin. Ksyleenin puhdistusteho on kerosiinipohjaisia liuottimia parempi, mutta ei täysin riittävä sekään.

Kun analysoidaan paljon jotakin tiettyä alkuainetta sisältävä näyte, kyseisen alkuaineen pitoisuuden voidaan havaita näkyvän suurentuneena paljon alkuainetta sisältävän näytteen jälkeisissä nollanäytteissä (blank) tai muissa näytteissä. Pii on esimerkki tällaisesta alkuaineesta. Joskus esimerkiksi paljon natriumia sisältävän näytteen jälkeen analysoidut nollanäytteet ovat puhtaita, mutta analysoitaessa hapan näyte, sen natriumpitoisuus näyttää todellista pitoisuutta suuremmalta. Ajettaessa hapanta näytettä useita kertoja paljon natriumia sisältäneen näytteen jälkeen, natriumin pitoisuus laskee toistojen myötä. Uusiutuvaan polttoainetuotantoon liittyviä happamia näytteitä ovat rasvanäytteet, joissa on vapaita rasvahappoja. Nesteen ulkomaan yksikössä, jossa käytetään kerosiinipohjaista liuotinta, on käytössä hapan pesuliuos edellä mainitun ilmiön ehkäisemiseksi. Aikaisempien havaintojen perusteella voidaan olettaa happaman pesuliuoksen parantavan natriumin puhdistumista laitteistosta. Mahdollisesti myös piin puhdistuminen tehostuu, mutta hapolla ei välttämättä ole niin suurta vaikutusta siihen, sillä happamien näytteiden ei ole havaittu irrottavan piitä laitteistosta neutraaleja näytteitä enempää.

Pesuliuostestien tarkoituksena on verrata erilaisten pesuliuosten toimivuutta alkuaineanalyysiin käytetyillä menetelmillä (Taulukko 4). Testien perusteella valitaan paras pesuliuosvaihtoehto vaihtoehto käytettäväksi jatkossa.

## 9.2 Pesuliuostestien suoritus

Puhdistustehon tarkastelemiseksi mitattiin neljästä erilaisesta näytteestä 25 alkuaineen (Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn) pitoisuudet käyttäen analyyseissa eri pesuliuoksia ja niiden yhdistelmiä. Myös eri pesuaikoja testattiin. Analyyseissa käytettiin induktiivisesti kytketty plasma -massaspektrometriä. Mittausparametrit ja olosuhteet on ilmoitettu taulukossa Taulukko 7.

Taulukko 7. Pesuliuostesteissä käytetyt ICP-MS:n mittausparametrit ja -olosuhteet

Mittausparametri/ -olosuhde	
Sumutuskammion lämpötila	18 °C
Näytekartion materiaali	Platina
Skimmer-kartion materiaali	Platina
Sumutin	MicroMist
RF-teho	1500 W
Näytteenotto syvyys	8,0 mm
Kantokaasun virtausnopeus	0,45 l/min
Apukaasu	happi-argon, 23,5 %
Sumutinpumpun kierrosnopeus	0,10 rps
Linssi 1	-40,0
Linssi 2	-160,0

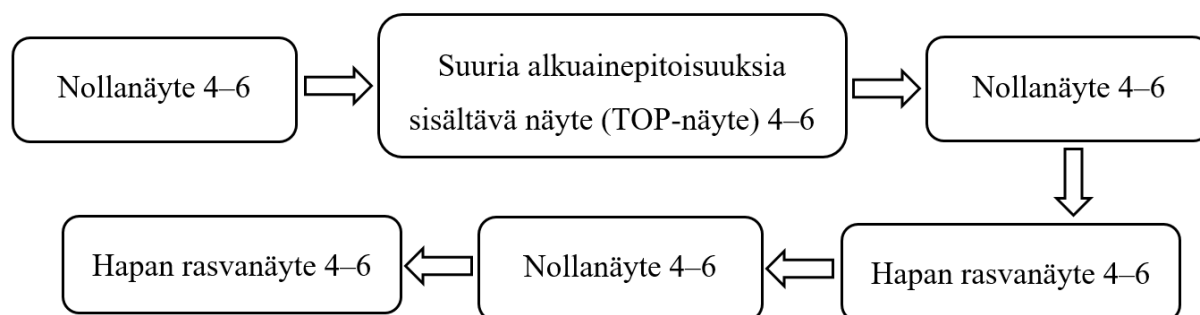
Näytteet (Taulukko 8) oli valittu siten, että ne olivat keskenään erilaisia, mutta joukossa oli happamia näytteitä sekä näytteitä, jotka sisältävät suuria pitoisuuksia eri alkuaineita. Myös kullekin näytteelle sopivimmaksi todettu laimennussuhde on ilmoitettu taulukossa 8.

Pesuliuostesteissä käytettiin liuottimena A-Solvia, PremiSolvia tai ksyleeniä. Kerosiinipohjaisiin liuottimiin sekoitettiin stabilisaattoria, siihen liuotettavien alkuaineiden ja yhdisteiden stabilisoimiseksi noin  $3,6 \times 10^{-5}$  g USA:n gallonaan, eli 3,79 litraan. Stabilisaattorista valmistettiin siis 2 m-% liuos, jota punnittiin 1,5 g yhteen USA:n gallonaan.

Taulukko 8. Pesuliuostesteissä käytetyt näytteet

Näyte	Näytetyyppi	Punnitus- määrä (g)	Loppu- tilavuus (ml)	Laimennus- kerroin (ml/g)
Näyte 1	Jalostettu välituote	3,8	20	5,3
Näyte 2	Mäntyöljypiki	0,3	20	66,7
Näyte 3	Rasvanäyte 1 (esipuhdistettu tuote)	0,4	20	50,0
Näyte 4	Rasvanäyte 2 (välituote)	0,4	20	50,0

Pesuliuostestit suoritettiin kuvassa 10 esitetyn kaavion mukaisesti. Tuloksista tarkasteltiin alkuaineiden mahdollista kertymistä rinnakkaisten toistojen välillä, sekä niiden esiintymistä näytteen jälkeen ajetuissa nolla- ja analyysinäytteissä. Mäntyöljypikinäyte sisälsi lähes kaikkia analysoitavia alkuaineita, ja hyvin suuria pitoisuuksia natriumia ja piitä. Pesutehoa arvioitiinkin pääasiassa tämän näytteen jälkeen ajetuille nolla- ja analyysinäytteille mitatuista natrium- ja piipitoisuuksista.

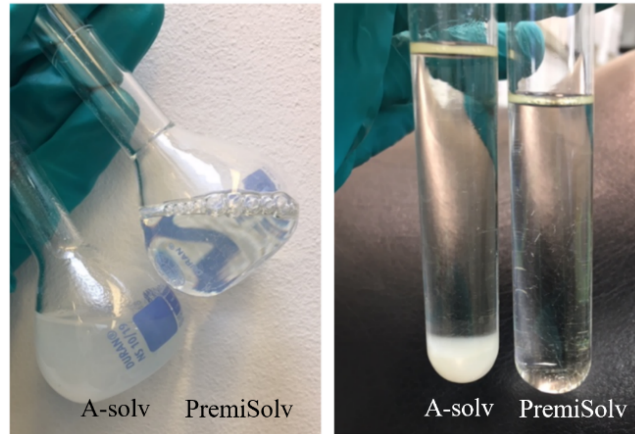


Kuva 9. Pesuliuostesteissä näytteitä injektoidiin ICP-MS-laitteelle ylläolevan kaavion mukaisesti.

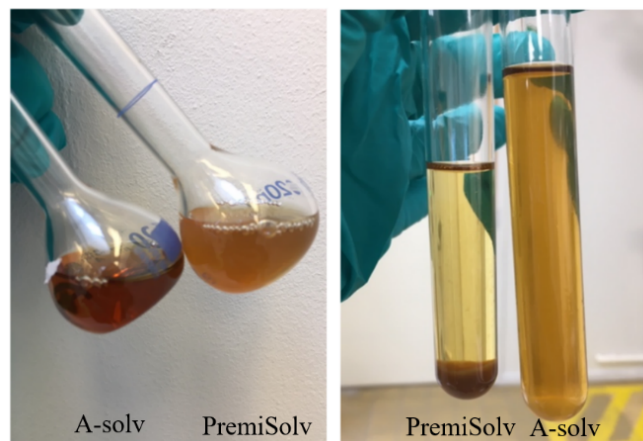
### 9.2.1 Pesuliuostestien suoritus: Eri liuottimien liuotuskyvystä

Pesuliuostestien aikana ilmeni eroavaisuuksia näytteiden liukoisuudessa eri liuottimiin. Rasvanäyte 2 liukeni A-Solviin selvästi PremiSolvia huonommin (Kuva 10). Mäntyöljypikinäyte (TOP-näyte) puolestaan liukeni A-Solviin selvästi PremiSolvia paremmin (Kuva 11). Erilaisen liuottavuuden vuoksi näytteiden tulokset poikkesivat toisistaan eri liuottimilla tehtyjen analyysien välillä (Kuva 12). A-Solviin liuotettaessa toisen rasvanäytteen tulokset puolestaan heittelivät todella rajusti jopa rinnakkaisten toistojen välillä. Tulosten eroavaisuudet vaikeuttivat pesuliuosten tehon vertailua. Ksyleeniin kaikki näytteet näyttivät liukenevan hyvin. Kuitenkin ksyleeniin liuotettujen rasvanäytteiden alkuainepitoisuustulokset olivat järjestelmällisesti pienemmät kuin samoilla näytteillä PremiSolviin liuotettuna.

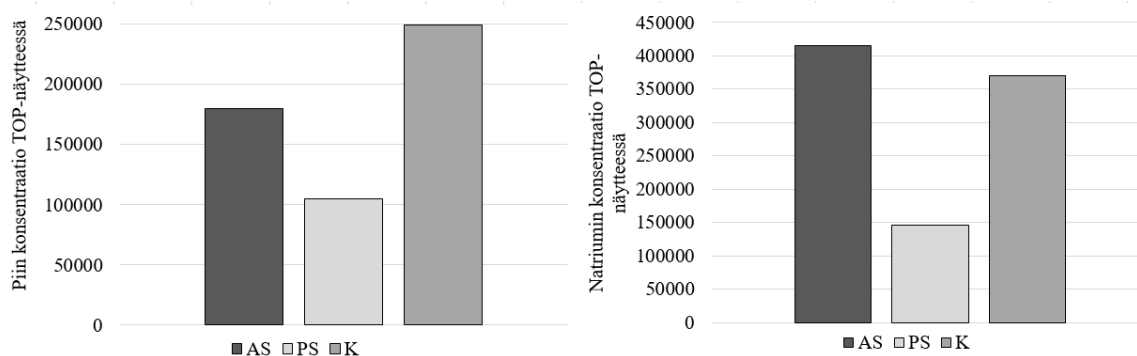




Kuva 10. Vasemmanpuoleisessa mittapullossa ja koeputkessa on rasvanäyte 2 liuotettuna A-Solviin, oikeanpuoleisissa PremiSolviin. Koeputkissa olevat näytteet ovat seisseet niissä yön yli. Mittapulloissa olevat näytteet on sekoitettu juuri ennen kuvan ottamista. A-Solviin liuotettaessa se jäi sameaksi, ja painui yön kuluessa koeputken pohjalle sakaksi. PremiSolviin liuotettaessa liuos oli kirkas, ja pysyi hyvin seoksena ainakin seuraavaan päivään asti.



Kuva 11 Vasemmanpuoleisessa mittapullossa ja oikeanpuoleisessa koeputkessa mäntyöljypikinäyte liuotettuna A-Solviin, oikeanpuoleisissa mittapullossa ja vasemmanpuoleisessa koeputkessa PremiSolviin. Koeputkissa olevat näytteet ovat seisseet niissä yön yli. Mittapulloissa olevat näytteet on sekoitettu juuri ennen kuvan ottamista. A-Solviin liuotettaessa näyte oli kirkas ja tumman ruskea, kun taas PremiSolviin liuotettaessa se oli samea ja väritään vaaleampi. Yön aikana PremiSolviin liuotettu mäntyöljypikinäyte painui koeputken pohjalle, kun A-Solviin liuotettu näyte pysyi kirkkaana seoksena.



Kuva 12. Huonon liukoisuuden vuoksi PremiSolviin liuotetun TOP-näytteen tulokset olivat kaikkien alkuaineiden osalta pienempiä kuin A-Solviin tai ksyleenin liuotetun vastaavan näytteen tulokset. Vasemmanpuoleisessa kuvassa piin ja oikeanpuoleisessa natriumin tulokset.

## 9.2.2 Testatut pesuliukset ja -ajat sekä pesuliuosten valmistus

Testatut pesuliukset ja niiden valmistus on kuvattu taulukossa 9. Pesuliuostesteissä pesutehoa yritettiin parantaa kolmelle eri liuottimelle. Taulukossa 10 on ilmoitettu kaikki testatut liuotinpesuliuosyhdistelmät ja kommentoitu niiden toimivuutta. Yleisesti ongelmaksi havaittiin piin suurentunut pitoisuus paljon lähes kaikkia alkuaineita sisältäneen TOP-näytteen jälkeen jälkeisissä nolla- ja analyysinäytteissä sekä natriumin suurentunut pitoisuus TOP-näytteen jälkeen analysoiduissa happamissa rasvanäytteissä.

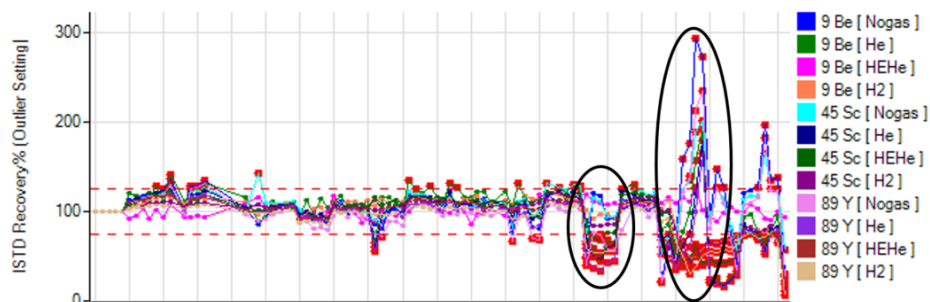
Taulukko 9. Testatut pesuliukset, niiden valmistus sekä tässä työssä niistä käytetyt lyhenteet

Pesuliuos	Lyhenne	Valmistus
A-Solv	AS	Liutin sellaisenaan.
Ksyleeni	K	Liutin sellaisenaan.
PremiSolv	PS	Liutin sellaisenaan.
A-Solv-jäätikkahappo	ASJ	Liutetaan 3,125 m-% vedetöntä etikkahappoa (CH <sub>3</sub> COOH) A-Solviin. Ei liennut.
PremiSolv-jäätikkahappo	PSJ	Liutetaan 3,125 m-% vedetöntä etikkahappoa (CH <sub>3</sub> COOH) PremiSolviin.
Ksyleeni-jäätikkahappo	KJ	Liutetaan 3,125 m-% vedetöntä etikkahappoa (CH <sub>3</sub> COOH) ksyleeniin.
PremiSolv-etanoli	PSE	Liutetaan 10 til-% etanolia PremiSolviin. Ei liennut.
Ksyleeni-etanoli	KEt	Liutetaan 10 til-% etanolia ksyleeniin.
PremiSolv - emäksinen pesuliuos	PS-E	Liutetaan 10 til-% kantaliuosta* PremiSolviin. Ei liennut.
Emäksinen pesuliuos-etanoli	E-Et	10 til-% kantaliuosta* liutetaan etanoliin.

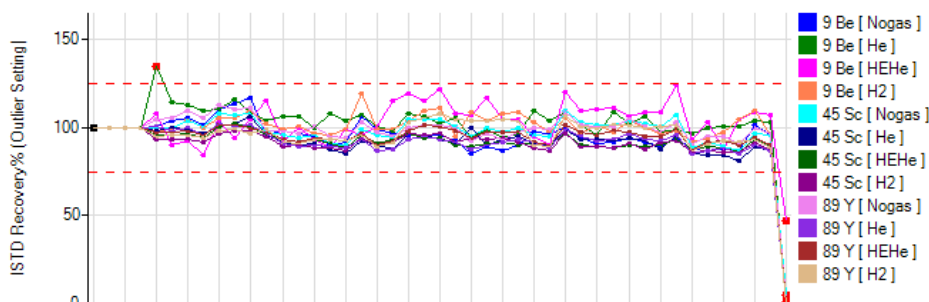
\*Kantaliuos: 2,5 g EDTA happona, 0,2 g Triton X-100, 15 g ammoniakkia, 20 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, laimennetaan ionivaihdettuun veteen.

Taulukko 10. Eri liuottimille testatut pesuliukset ja pesuajat sekä kommentit niistä

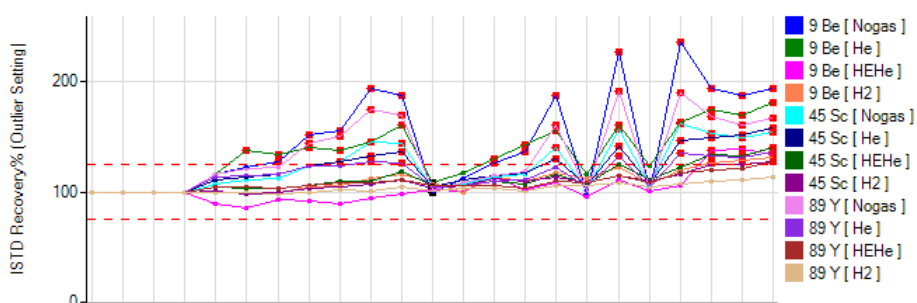
Menetelmä	Liuotin	Pesuliuos			Pesuaika (s)			Kommentit
		1.	2.	3.	1.	2.	3	
ASTM D8110	AS	AS	AS	-	60	55	-	Rasvanäytteet tukkivat näytetikun/ sumuttimen
ASTM D8110	AS	AS	AS	-	90	80	-	Sumuttuminen ei optimaalista (Kuva 13 ja Kuva 14)
ASTM D8110	AS	K	K	-	90	80	-	Rasvanäyte tukki näytetikun/ sumuttimen
ASTM D8110	AS	K	K	-	100	90	-	Ajo onnistunut, mutta puhdistuminen heikkoa (Kuva 16- Kuva 17).
ASTM D8110	PS	PS	PS	-	100	90	-	Puhdistuminen vastaa pesuliuksena käytetyn ksyleenin tehoa A-Solv-pohjaisessa ajossa.
ASTM D8110	PS	PSJ	PSJ		100	90	-	Ei toiminut, ks. sisäiset standardit (Kuva 15).
ASTM D8110	PS	PSJ	PS	-	60	55	-	Sisäiset standardit ok, pesuteho parantunut hieman verrattuna pelkkään PremiSolviin.
ASTM D8110	PS	PSJ	PS	-	110	100	-	Pesuteho parantunut merkittävästi verrattuna pelkkään PremiSolviin.
ASTM D8110	PS	PSJ	PS	-	140	60	-	Pesuteho parempi kuin pelkällä PremiSolvilla, mutta huonompi, kuin pesuajoilla 110 ja 100.
<b>ASTM D8110</b>	<b>PS</b>	<b>KE</b>	<b>PS</b>	-	<b>110</b>	<b>100</b>	-	<b>Paras pesuteho (Kuva 18 ja Kuva 19).</b>
ASTM D8110	PS	PSJ	PS <sub>E</sub>	PS	60	60	100	Pesuteho muistutti PremiSolvia sellaisenaan.
ASTM D8110	PS	E-Et	PS <sub>E</sub>	PS	110	100	-	Vesiliukoinen liuos ei toimi orgaanisessa ajossa.
<b>NM 534</b>	<b>K</b>	<b>K</b>	<b>K</b>	-	<b>60</b>	<b>55</b>	-	<b>Pesutehossa puutteita, paras ksyleenille.</b>
NM 534	K	K	K	-	110	100	-	Ei merkittävää parannusta lyhempiin pesuajoihin verrattuna.
NM 534	K	KJ	K	-	110	100	-	Puhdistusteho vastaa pelkän ksyleenin pesutehoa.
NM 534	K	KEt	K		110	100	-	Pesuteho huonontunut verrattuna pelkkään ksyleeniin.



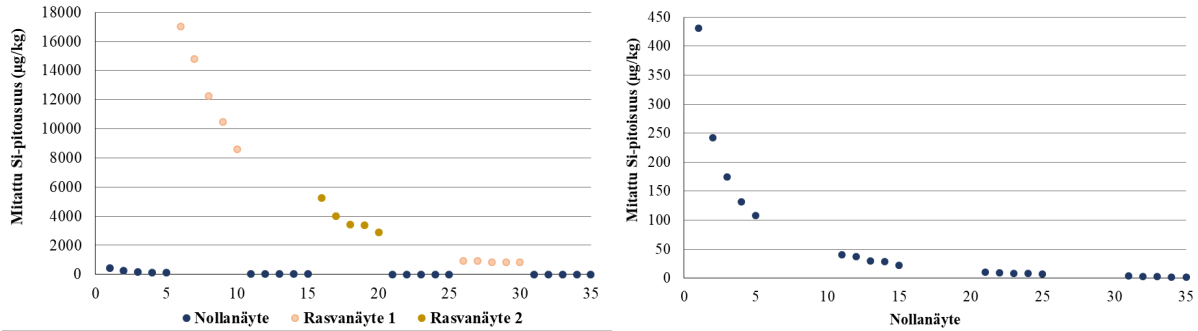
Kuva 13. Sisäisistä standardeista voidaan havaita, että käytettäessä liuottimena ja pesuliuoksena A-Solvina sumuttuminen ei ole ollut optimaalista rasvanäytteillä, eikä niiden jälkeen. Rasvanäytteet on ympyröity kuvasta. Ensimmäisessä ympyrässä on viisi toistoa rasvanäytteestä 1 ja toisessa ympyrässä viisi toistoa rasvanäytteestä 2. Seuraavassa kuvassa (Kuva 14) on esimerkki sisäisten saannoista onnistuneessa ajossa.



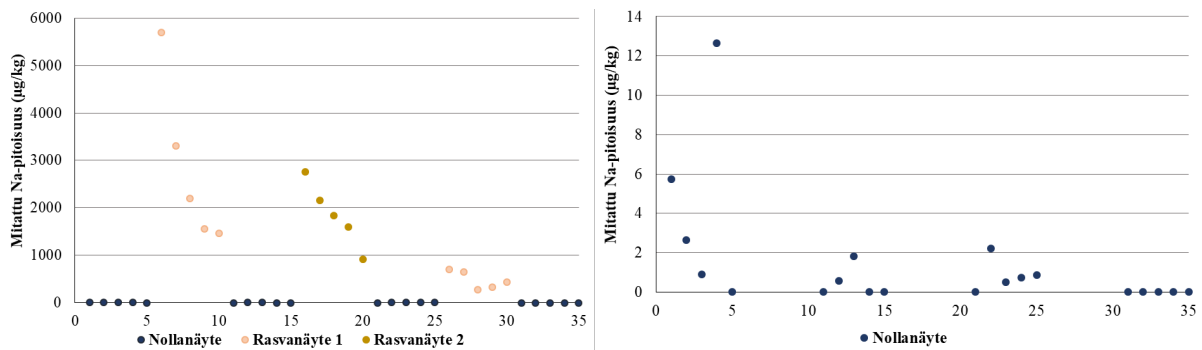
Kuva 14. Esimerkkikuva siitä, sisäisten standardien saannoista onnistuneessa orgaanisten näytteiden ajossa. Analysoitaessa orgaanisia näytteitä sisäisten standardien saannot vaihtelevat aina hieman, mutta niiden tulee pysyä välillä 80–120 %.



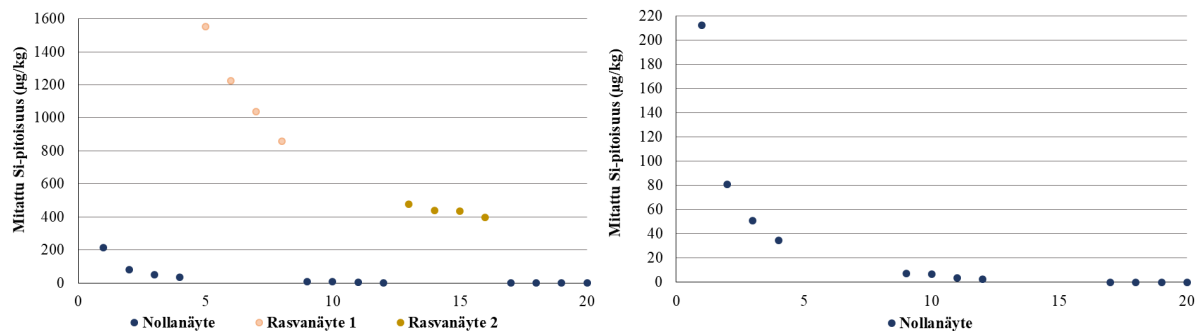
Kuva 15. Kun pesuliuoksina 1 ja 2 käytettiin PremiSolvin ja jäätikkahapon seosta, sisäiset standardit hajautuivat. Hajautuminen on sitä voimakkaampaa, mitä suurempia pitoisuuksia eri alkuaineita analysoidava liuos sisältää. Happoa jää mahdollisesti laitteistoon pesun jälkeen, ja se tai jokin sen osa muodostaa yhdisteitä eri alkuaineiden kanssa. Kuitenkaan berylliumin signaalin nousu ei selity tällä, koska kyseessä on kevyt yhdiste ( $M=4$ ). Minkään yhdisteen massaluku siis ole sama kuin berylliumilla. Laitteistoon jäävä happo tai sen osa siis muuttaa seuraavan näytteen sumuttumista.



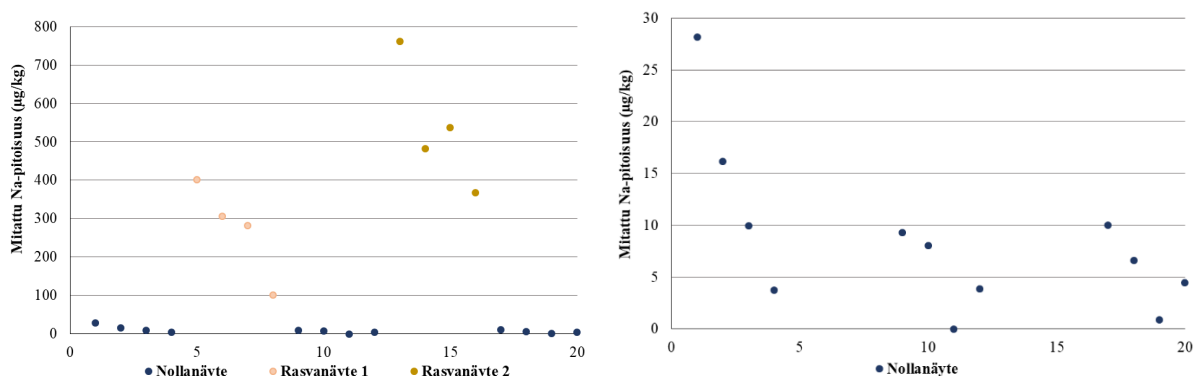
Kuva 16. Mitatut piipitoisuudet paljon piitä sisältävän TOP-näytteen jälkeen ajetuissa nollanäytteissä ja rasvanäytteissä, kun liuottimena käytettiin A-Solvია ja pesuliuksena ksyleeniä. Näytteet on kuvattu analysointijärjestyksessä vasemmalta oikealle, ja ensimmäinen nollanäyte on ajettu välittömästi TOP-näytteen jälkeen. Nollanäytteet on kuvattu tarkemmin oikeanpuoleisessa kuvassa. Sekä nolla- että rasvanäytteissä havaitaan selkeä piिताusta, joka laskee tasaisesti toistojen myötä. Kuvat ovat esimerkkinä tilanteesta, jossa puhdistuminen on heikkoa.



Kuva 17. Mitatut natriumpitoisuudet paljon natriumia sisältävän TOP-näytteen jälkeen ajetuissa näytteissä ja nollanäytteissä, kun näytteet on laimennettu A-Solviin, ja pesuliuksena on käytetty ksyleeniä. Näytteet on kuvattu analysointijärjestyksessä vasemmalta oikealle, ja ensimmäinen nollanäyte on ajettu välittömästi TOP-näytteen jälkeen. Rasvanäytteissä natriumin pitoisuus laskee toistojen myötä. Nollanäytteet on kuvattu tarkemmin oikeanpuoleisessa kuvassa. Nollanäytteissä ei näy juuri lainkaan natriumkontaminaatiota, mutta rasvanäytteet irrottavat suuren määrän natriumia laitteistosta. Kuvat ovat esimerkkinä tilanteesta, jossa puhdistuminen on heikkoa.



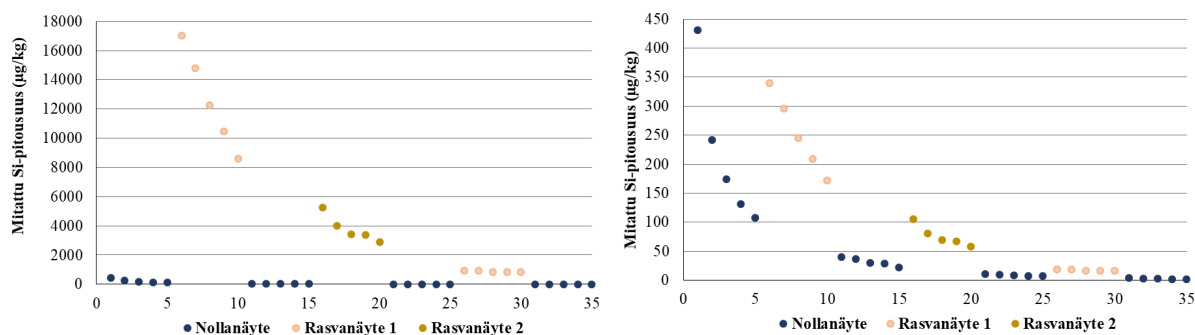
Kuva 18. Piin pitoisuus paljon piitä sisältävän TOP-näytteen jälkeen ajetuissa nollanäytteissä ja rasvanäytteissä, kun liuottimena käytettiin PremiSolvია, ensimmäisenä pesuliuksena 10 % etanolia laimennettuna ksyleeniin ja toisena pesuliuksena PremiSolvია. Näytteet on kuvattu ajojärjestyksessä vasemmalta oikealle, ja ensimmäinen nollanäyte on ajettu välittömästi TOP-näytteen jälkeen. Nollanäytteet on kuvattu tarkemmin oikeanpuoleisessa kuvassa. Ensimmäisessä nollanäytetoistossa näkyvä piitausta on alle puolet esimerkkinä tehottomasta pesusta käytettyyn tulokseen.



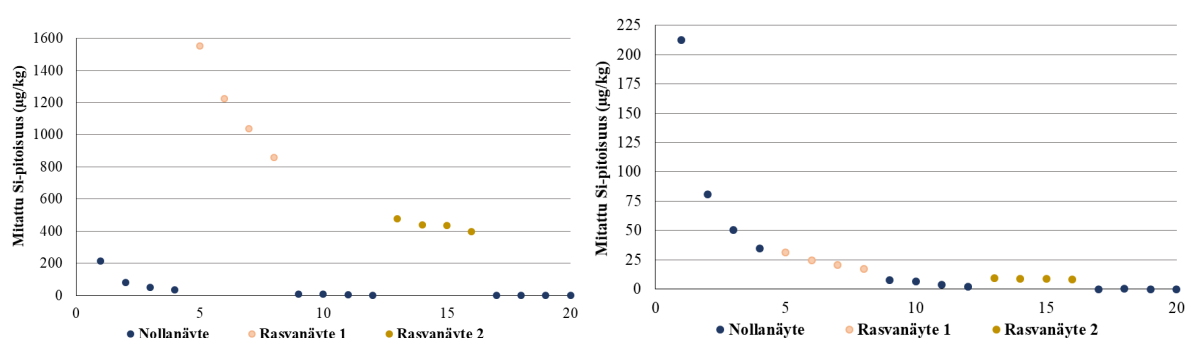
Kuva 19. Natriumin pitoisuus paljon natriumia sisältävän TOP-näytteen jälkeen ajetuissa nollanäytteissä ja rasvanäytteissä, kun liuottimena käytettiin PremiSolvია, ensimmäisenä pesuliuksena 10 % etanolia laimennettuna ksyleeniin ja toisena pesuliuksena PremiSolvია. Näytteet on kuvattu ajojärjestyksessä vasemmalta oikealle, ja ensimmäinen nollanäyte on ajettu välittömästi TOP-näytteen jälkeen. Nollanäytteet on kuvattu tarkemmin oikeanpuoleisessa kuvassa. Ensimmäisten neljän toiston natriumpitoisuudet ovat suuremmat kuin käytettäessä liuottimena A-Solvია ja perusliuksena ksyleeniä, mutta ne ovat molemmissa hyvin pienet.

### 9.3 Pesuliuostestit: Tulosten tarkastelu

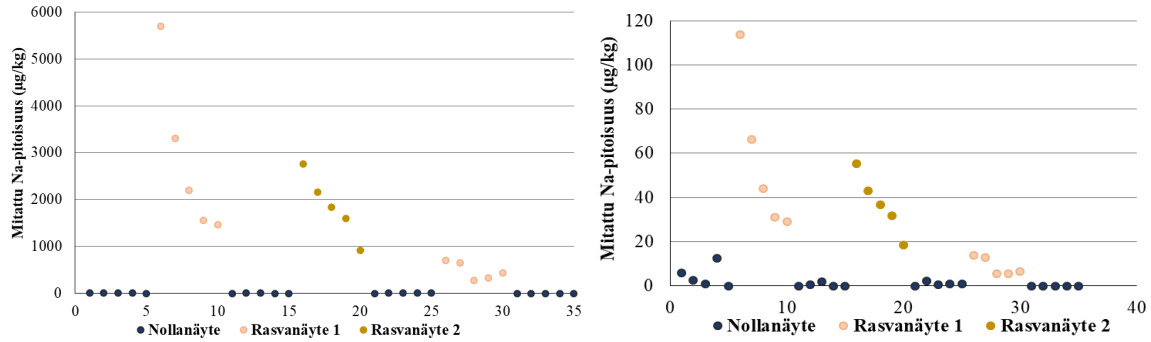
Kontaminaatioiden suuruuden vertaaminen ei ole aivan niin yksinkertaista kuin ensisilmäyksellä voisi ajatella. Näytteen laimennuskerroin vaikuttaa suuresti siihen, kuinka suurelta kontaminaatio näyttää, sillä pitoisuus kerrotaan näytteen laimennuskertoimella. Jos esimerkiksi laitteistosta irtoaa näytteeseen 10 µg/kg piitä ja näytteen laimennuskerroin on 50, näytteen mittaustuloksessa näkyvä kontaminaatio on 500 µg/kg. Verrataan tämän vuoksi myös laitteistosta irtoavia todellisia pii- ja natriumpitoisuuksia, eli verrataan näytteille mitattuja pitoisuuksia jättäen laimennuskertoimet huomiotta. Tulokset on esitetty kuvissa 21–24.



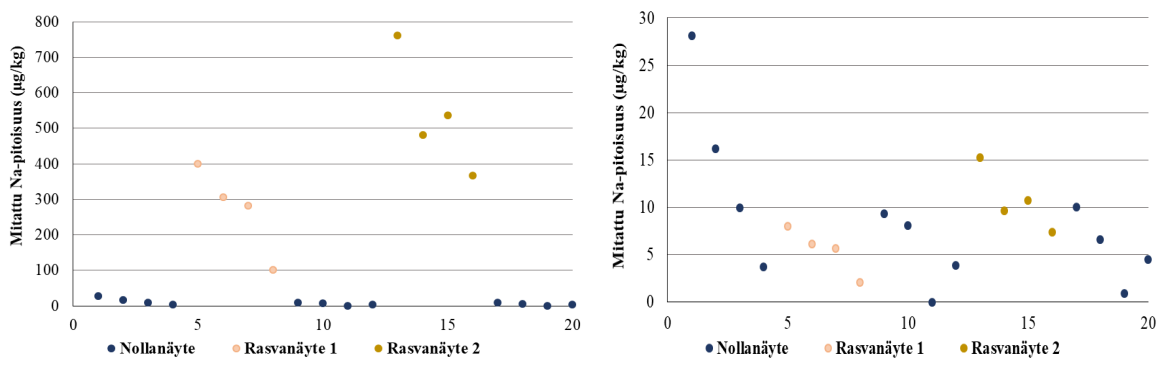
Kuva 20. Mitatut piipitoisuudet, kun liuottimena on käytetty A-Solvia ja pesuliuksina ksyleeniä. Oikeanpuoleisessa kuvassa tulokset on esitetty huomioimatta näytteiden laimennuskertoimia. Tällöin nähdään, että myös piitä irtoaa laitteistosta voimakkaammin happamien rasvanäytteiden kuin nollanäytteiden mukana. Rasvanäytteelle 1 mitatut piipitoisuudet viimeisissä toistoissa ovat vain noin 20 µg/kg, joten näytteen sisältämä piin määrä ei selitä rasvanäytteelle ensimmäisissä toistoissa mitattuja korkeampia piipitoisuuksia.



Kuva 21. Mitatut piipitoisuudet, kun liuottimena sekä toisena pesuliuksena on käytetty PremiSolvia ja ensimmäisenä pesuliuksena 10 % etanolia laimennettuna ksyleeniin. Oikeanpuoleisessa kuvassa tulokset on esitetty huomioimatta näytteiden laimennuskertoimia. Kuvasta nähdään, että paremman pesutehon ansiosta happamat näytteet eivät irrota piitä pH-neutraaleja nollanäytteitä enempää.



Kuva 22. Mitatut natriumpitoisuudet, kun liuottimena on käytetty A-Solvia ja pesuliuksina ksyleeniä. Oikeanpuoleisessa kuvassa tulokset on esitetty huomioimatta näytteiden laimennuskertoimia. Tällöin nähdään, että natriumia todella irtoaa laitteistosta paljon voimakkaammin happamien rasvanäytteiden kuin nollanäytteiden mukana.



Kuva 23. Mitatut natriumpitoisuudet, kun liuottimena sekä toisena pesuliuksena on käytetty PremiSolvia ja ensimmäisenä pesuliuksena 10 % etanolia laimennettuna ksyleeniin. Oikeanpuoleisessa kuvassa tulokset on esitetty huomioimatta näytteiden laimennuskertoimia. Kuvasta nähdään, että paremman pesutehon ansiosta happamat näytteet eivät irrota natriumiakaan pH-neutraaleja nollanäytteitä enempää.

Tarkastelemalla rasva- ja nollanäytteille mitattuja piipitoisuuksia kertomatta näytteitä niiden laimennuskertoimilla, huomattiin, että happamat rasvanäytteet irrottavat myös piitä neutraaleja nollanäytteitä enemmän. Tulos poikkeaa aikaisempien havaintojen perusteella tehdystä ennako-oletuksesta, jonka mukaan näytteen happamuudella ei olisi merkitystä piin liukenemisen kannalta. Aikaisempia havaintoja tarkastellessa laimennuskertoimen vaikutusta ei kuitenkaan ollut tarkastettu. Kuten jo aiemmin oli havaittu, myös natrium irtoaa laitteistosta voimakkaasti happamien näytteiden mukana, mikä voidaan havaita rasvanäytteissä sen suurentuneesta pitoisuudesta, joka laskee toistojen myötä.



Kuten odotettiin, käytettäessä ajoliuoksena PremiSolv sekä natriumin että piin puhdistuminen laitteistosta tehostuu huomattavasti, kun ensimmäisenä pesuliuoksena on hapan liuos. Vielä hieman parempi puhdistusteho saadaan käyttämällä ensimmäisenä pesuliuoksena ksyleenin ja etanolin seosta. Ensimmäisissä TOP-näytteen jälkeen tulevissa nolla- ja rasvanäytteissä piitausta oli pienempi, mutta se laski hieman hitaammin kuin hapanta pesuliuosta käytettäessä. Kolmansien nolla- ja rasvanäytteiden tulokset olivat jo lähes saman suuruiset edellä mainituille pesuliuosyhdistelmille.

Natriumin elektronikonfiguraatio on  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , eli sillä on yksi vapaa elektronipari 3s-orbitaalilla. Saavuttaakseen oktetin, natrium luovuttaa vapaan elektroniparin helposti, ja toimii tällöin Lewis-happona. Rasvanäytteen vapaat rasvahapot vastaanottavat natriumatomien luovuttamat elektroniparit, ja toimivat Lewis-happona. Etikkahaposta on hyötyä natriumin irrottamisessa laitteistosta, sillä natrium reagoi etikkahapon kanssa vastaavasti hapetus-pelkistysreaktiolla. Tällöin muodostuu natriumasetaattia ja vetyä reaktion R1 mukaisesti. Etanolin kanssa natrium reagoi reaktiolla R2 natriumalkoksidiksi.



Piin elektronikonfiguraatio on  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Elektronirakenteensa vuoksi pii ei ole yhtä reaktiivinen happojen kanssa. Kuitenkin myös pii reagoi happojen kanssa, sillä sekä hapan rasvanäyte että pesuliuos irrottavat näytettä laitteistosta neutraalia näytettä enemmän. Etanolia sisältävä pesuliuos osoittautui parhaaksi piin puhdistamisessa, mutta silti piitausta jäi suureksi. Emäksinen pesuliuos olisi mahdollisesti tehokas piin puhdistamisessa, mutta analysoitaessa näytteitä orgaaniseen liuottimeen liuotettuna, vesipohjaisia tai vettä sisältäviä liuoksia ei voida käyttää, sillä vesi sumuttuu eri tavalla, ja reagoi helposti oksideiksi ja hydroksideiksi analysoitavien yhdisteiden kanssa.<sup>77</sup>

Pesuaikojen pidentämisellä havaittiin olevan PremiSolv- ja A-Solv-pohjaisissa ajossa positiivinen vaikutus puhdistumiseen. Pesuaikojen kasvattaminen on kuitenkin aina kompromissi, sillä tällöin yhden näytteen analysointiin kuluva aika ja liuosten ja kaasujen kulutus kasvavat. Jos analysoidaan esimerkiksi 7 standardiliuosta, 20, analyysinäytettä sekä kuusi QC-näytettä ennen analyysinäytteitä, aina kuuden analyysinäytteen jälkeen sekä ajolistan lopussa, ja pesuaikojen pidentäminen lisää näytekohdasta ajoaikaa kahdella minuutilla,

kokonaisajoaika kasvaa tunnilla. Tällöin laitteen käyttämien kaasujen ja sähkön kulutus lisääntyy, ja näytteet joutuvat seisomaan koeputkissa kauemmin ennen niiden analyysia. Toisaalta laite suorittaa ajot automaattisesti ajolistan mukaan, eikä pidempi ajoaika vaadi ihmistyötä enempää kuin lyhyt.

A-Solvvia ei huonon liuottavuuden vuoksi tulla tulevaisuudessa juurikaan käyttämään. Jos sitä kuitenkin käytetään esimerkiksi mäntyöljypikinäytteiden analyysiin, käytetään samaa pesuohjelmaa kuin PremiSolville, vaihtaen ainoastaan PremiSolvin tilalle A-Solv.

Ksyleeniin liuotettujen näytteiden tulosten poikkeaminen muista liuottimista estää ksyleeniin liuotetuille näytteille saatujen tulosten vertaamisen muihin liuottimiin liuotetuille näytteille saatuihin tuloksiin. Koska tulokset ksyleenissä liuotetuille näytteille olivat pienempiä, myös TOP-näytteen jälkeen näkyvä tausta on pienempi. Kuitenkin käytettäessä pesuliuoksena ja liuottimena ksyleeniä on havaittavissa samankaltainen trendi natriumin ja piin tuloksille kuin esimerkiksi käytettäessä liuottimena A-Solvvia ja pesuliuoksena ksyleeniä. Ksyleenin pesutehoa ei saatu parannettua millään testatuista pesuohjelmista.

#### **9.4 Pesuliuostestit: Johtopäätökset**

Pesuliuostestien aikana havaittiin suuria eroja näytteiden liukenevuudessa eri liuottimiin. Huonon liukoisuuden vuoksi A-Solvvia ei voinut käyttää liuottimena rasvanäytteillä, eikä PremiSolvia mäntyöljypikinäytteillä. Ksyleeniin kaikki näytteet näyttivät liukenevan hyvin, mutta siihen liuotettujen rasvanäytteiden tulokset olivat järjestelmällisesti pienempiä kuin samojen näytteiden PremiSolviin liuotettuina. Vaikuttaa siis siltä, että ksyleenikään ei liuota rasvanäytteitä optimaalisesti. Eri liuottimilla saatujen tuloksien välisiä arvoja voi osaltaan selittää myös se, että liuottimet saattavat irrottaa lasisista koeputkista ja mittapulloista booria ja natriumia. Liuottimista ainakin natriumia eniten irrottavaksi on havaittu ksyleeni, mikä ristiriidassa rasvanäytteiden tulosten kanssa. Mäntyöljypien tulosta se puolestaan tukisi. Missään tapauksessa tämä ei kuitenkaan selitä tulosten eroja kokonaan.

Testatuista kaupallisista kerosiinipohjaisista aromaattomista liuottimista rasvanäytteiden analysointiin sopi ainoastaan PremiSolv. Parhaaksi pesuliuosyhdistelmäksi PremiSolv-pohjaiseen ajoon todettiin yhdistelmä, jossa ensimmäisenä pesuliuoksena on 10 % etanoli-ksyleeni-liuos ja toisena pesuliuoksena PremiSolv. Tälläkin pesuliuosyhdistelmällä piitä näkyy

taustana runsaasti sitä sisältäneen näytteen jälkeen analysoiduissa nolla- ja rasvanäytteissä. Natrium saadaan puhdistettua laitteistosta tehokkaasti, mutta pienikin kontaminaatio näyttää analyysinäytteissä suurelta laimennuskertoimen vuoksi. Erityisesti piin irrottaminen laitteistosta todettiin hyvin haastavaksi. Kuitenkin taustaa saatiin pienennettyä ja sen laskua nopeutettua merkittäväksi. Paljon piitä sisältävien näytteiden jälkeen olisikin suositeltavaa ajaa muutama nollanäyte ennen seuraavaa analyysinäytettä. Ksyleenipohjaisessa ajossa pesutehoa ei saatu parannettua testatuilla pesuliuksilla, niiden yhdistelmillä tai pidennetyillä pesuajoilla.

## 10 BENSIININ HAIHTUVAT YHDISTEET

Bensiininäytteet voidaan analysoida ICP-MS:lla joko suoraan laimennettuna orgaaniseen liuottimeen tai esikäsiteltynä vesiliukoiseksi ja laimennettuna veteen. Nesteellä bensiininäytteitä analysoidaan molemmilla tavoilla. Bensiininäytteiden analyysiin käytetyt menetelmät on esitelty taulukossa (Taulukko 11).

Taulukko 11. Nesteellä bensiininäytteiden analyysiin käytetyt menetelmät, menetelmässä näytteelle tehtävä esikäsitely, käytetty mittauslaite, ajoliuos sekä kommentit menetelmän toimivuudesta

Menetelmä	Mittauslaite	Esikäsitely	Ajoliuos	Kommentit
ASTM D8110	ICP-MS, Agilent 7700	Laimennus orgaaniseen liuottimeen.	PremiSolv	Bensiininäytteiden sumuttuminen poikkeaa liuottimen sumuttumisesta, mikä heikentää mittaustarkkuutta, matriisihäiriöt.
NM 534	ICP-MS, Agilent 7700	Laimennus orgaaniseen liuottimeen.	Ksyleeni	Bensiininäytteiden sumuttuminen poikkeaa liuottimen sumuttumisesta, mikä heikentää mittaustarkkuutta, matriisihäiriöt.
NM 553-E	ICP-MS/MS, Agilent 8900	Haihdutus typpikaasuhaihduttimella, hajotus mikroaaltouunilla väkevässä typpihapossa, laimennus veteen.	5-% typpihappo	Matalalla kiehuvia yhdisteitä haihtuu pois haihdutuksen aikana.
NM 553-C	ICP-MS/MS, Agilent 8900	Hajotus mikroaaltouunilla väkevässä typpihapossa, laimennus veteen.	5-% typpihappo	Hajoaminen heikkoa ilman haihdutusta, minkä vuoksi punnitusmäärät todella pieniä ja laimennuskertoimet suuria.

## 10.1 Bensiinin haihtuvat yhdisteet: Tausta

Oli huomattu, että useita suhteellisen matalalla kiehuvia yhdisteitä häviää bensiininäytteistä esikäsitteilyn aikana käytettäessä analysointiin menetelmää NM 553-E. Tässä työssä tutkittiin, menetetäänkö kyseiset yhdisteet analysoitavasta näytteestä myös, kun ne analysoidaan menetelmällä ASTM D8110, jossa näytettä ei esikäsitellä laimennusta enempää. Aiemman havainnon varmistamiseksi ja menetelmien vertaamiseksi bensiininäytteet analysoitiin myös menetelmällä NM 553-E. Jotta saatiin varmistettua, menetetäänkö yhdisteet haihdutus- vai mikroaaltounihajotusvaiheessa, bensiininäytteet analysoitiin lisäksi menetelmällä NM 553-C, jossa esikäsitteilyyn ei sisälly haihdutusta (Taulukko 11). Hypoteesina oli, että yhdisteet poistuvat näytteestä haihtumalla typpikaasuhaihduttimessa, ja että haihtuminen ei ole ainakaan yhtä voimakasta ilman tätä esikäsitteilyn vaihetta. Lisäksi testattiin mikroaaltohajotuksessa samaan aikaan hajotettavien näytteiden ristikontaminaation mahdollisuutta käsittelemällä samassa hajotuksessa spiikattuja ja spiikkaamattomia bensiininäytteitä. Mikroaaltohajotuslaitteiston valmistajan mukaan ristikontaminaatiota ei tapahdu.

### 10.1.1 Testatut haihtuvat yhdisteet

Haihtuvuuden testaamiseksi spiikattiin tunnettu määrä tutkittavia yhdisteitä analysoitaviin näytteisiin. Yhdisteiden pitoisuutta tarkasteltiin niiden sisältämien metallien perusteella. Spiikatut yhdisteet on ilmoitettu taulukossa (Taulukko 12). Myöhemmin tässä luvussa on esitelty testeihin käytetyt yhdisteet, kerrottu, miksi bensiinit saattavat sisältää niitä, ja miksi niiden sisältämien metallien pitoisuuksia analysoidaan.

Taulukko 12. Bensan haihtuvien yhdisteiden testauksessa tutkitut reagenssit. ICP-MS-mittauksissa tarkasteltava alkuaine on tummennettu

Reagenssi	Kiehumispiste (°C)	Pitoisuus (%)	Valmistaja
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Fe	248	99+	Alfa Aesar
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> MnO <sub>3</sub>	233	97	abcr
C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	210	97	Alfa Aesar
C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	175	98	Alfa Aesar
C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	128	97	Alfa Aesar

Disyklopentadienyli eli ferroseeni, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe, on polttoaineissa käytettävä lisäaine, joka parantaa palamisprosessia ja lisää siten polttoainetta käyttävän moottorin, turbiinin tai boilerin tehokkuutta. Se vähentää polttoaineen kulutusta ja joitain polttoaineen palamisesta syntyviä päästöjä.<sup>97</sup> Bensatestien aikana se todettiin erittäin niukkaliukoiseksi sekä kerosiinipohjaiseen

liuottimeen että bensiiniin. Edes 0,03 g ei liennut täysin sataan millilitraan PremiSolvia. Bensiiniin sitä saatiin liuotettua noin 0,1 g/ 100g (10 ppm). Kracklauerin (1993) patentin mukaan sitä voi olla lisättyä dieseliin jopa 30 ppm, mutta lisäystä ei suoriteta liuottamalla vaan erilaisilla kehittyneemmällä tekniikoilla. Esimerkki ferroseenin lisästekniikasta on sellainen, jossa kuumaa, paineistettua ilmaa johdetaan ferroseenikristallien läpi, jolloin ferroseeni höyrystyy ja sekoittuu polttoaineen kanssa.<sup>97</sup>

Myös metyylisyklopentadienyylimanganeesitrikarbonyyli,  $C_9H_7MnO_3$ , on bensiinissä käytettävä lisäaine. Se muun muassa vähentää polttoaineen kulutusta ja nostaa bensiinin oktaanilukua, mutta aiheuttaa negatiivisia vaikutuksia ympäristölle ja terveydelle.<sup>98</sup>

Polydimetyylisiloksaaneja (PDMS) käytetään bensiineissä vaahtoutumisen estämiseen. Kun bensiinin tuotannossa lämpökrakataan (thermal cracking) hiilivetyjä, myös öljytuotteiden sisältämät polydimetyylisiloksaanit pilkkoutuvat. Tällöin syntyy paljon rakenteeltaan erilaisia, syklisiä ja suoraketjuisia  $D_3$ - $D_{16}$  siloksaaneja. Siloksaanit reagoivat herkästi katalyytin alumiinipinnan kanssa, vahingoittavat sitä ja lyhentävät merkittävästi katalyytin käyttöikä. Tässä tutkitut siloksaanit ovat yleisimmät PDMS:n pilkkoutumisessa syntyvät tuotteet.<sup>99-100</sup>

## 10.2 Bensiinin haihtuvat yhdisteet: Työn suoritus

Spiikatut ja spiikkaamattomat näytteet analysoitiin menetelmillä ASTM D8110, NM 553-E ja NM 553-C. Näytteet esikäsiteltiin kulloinkin käytössä olevan menetelmän mukaisesti, ja analysoitiin menetelmän mukaisella mittauslaitteella (Taulukko 11). Spiikkauksia tehtiin kahteen eri bensiiniin sekä kahteen kerosiininkaltaiseen liuokseen, jotta nähtiin, menetetäänkö tutkittavat yhdisteet samaan tapaan myös bensiinistä eroavasta näytematriisista. Käytetyt näytematriisit, joihin spiikattiin tutkittavia yhdisteitä, on kuvattu tarkemmin taulukossa Taulukko 13.

Taulukko 13. Näytematriisit, joihin spiikattiin tutkittavia yhdisteitä

Näytematriisi	Kuvaus
PremiSolv	Orgaaninen kerosiinipohjainen aromaattiton liuotin
Bensa 1	Seosbensiininäyte
Bensa 2	Seos teollisista bensiineistä 1:1:1
NEXBTL	Uusiutuva diesel

Tutkittavia yhdisteitä spiikattiin eri näytematriiseihin yksittäin sekä niin, että kaikkia yhdisteitä spiikattiin samaan liuokseen. Spiikkauksia suoritettiin pääasiassa valmistamalla kullekin yhdisteelle oma PremiSolviin laimennettu kantaliuos. Mitattavaan liuokseen saatiin haluttu pitoisuus mitattavaa yhdistettä pipetoimalla sisäisen standardin ja punnitun näytematriisiin lisäksi tarvittava määrä kantaliuosta. Spiikkausten toteutus kantaliuosten valmistuksesta tarvittavan määrän lisäämiseen analysoitavaan liuokseen on kuvattu taulukossa (Taulukko 14). Jokaisesta menetelmällä ASTM D8110 analysoidusta näytteestä valmistettiin neljä rinnakkaista näytettä, joista jokaisesta mitattiin kaksi rinnakkaista toistoa.

Taulukko 14. Spiikkausten suoritus kronologisessa järjestyksessä ylhäältä alaspäin: spiikkauksia varten valmistetun kantaliuoksen 1 valmistus, laimennus kantaliuokseksi 2 sekä spiikkattavien määrien lisääminen näyteliuoksiin

Spiikattu yhdiste		$C_{10}H_{10}Fe$	$C_9H_7MnO_3$	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	$C_8H_{24}O_4Si_4$	$C_6H_{20}O_2Si_3$
	Yksikkö					
Yhdistettä punnittu kantaliuokseen 1	g	0,0300	3,2656	2,1603	2,1676	2,0278
Kantaliuoksen 1 tilavuus	ml	100	100	100	100	100
Analyytin osuus yhdisteessä	m-%	31	25	38	38	40
Analyytin pitoisuus kantaliuoksessa 1	mg/l	93,40	8226,67	8182,91	8210,56	8196,21
Laimennuskerroin	-	10	1000	1000	1000	1000
Analyytin pitoisuus kantaliuoksessa 2	mg/l	9,34	8,23	8,18	8,21	8,20
Kantaliuosta 2 pipetoitu näytteeseen ”Lisäys 1”	ml	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Kantaliuosta 2 pipetoitu näytteeseen ”Lisäys 2”	ml	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Spiikattu pitoisuus ”Lisäys 1”	$\mu g/l$	654	576	573	575	574
Spiikattu pitoisuus ”Lisäys 2”	$\mu g/l$	934	823	818	821	820



Menetelmien ASTM D8110 ja NM 553-E vertaamiseksi tutkittavia yhdisteitä punnittiin myös suoraan bensiiniin 1. Tällöin menetelmällä ASTM D8110 analysoitava näyte punnittiin suoraan spiikatusta liuksesta mittapulloon, lisättiin sisäinen standardi ja täytettiin merkkiin. Täsmälleen samasta spiikatusta bensiinistä sekä samasta bensiinistä ilman spiikkauksia analysoitiin neljä rinnakkaista näytettä menetelmällä NM 553-E. Menetelmästä riippumatta mitatuista tuloksista laskettiin keskiarvo (Kaava 1), keskihajonta (Kaava 2) ja suhteellinen keskihajonta (Kaava 3). Mitattuja saantoja verrattiin teoreettiseen saantoon saantoprosentin avulla (Kaava 4).

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (1)$$

jossa  $x_i$  edustaa kutakin mittaustulosta  $i-n$ .

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{n}}, \quad (2)$$

jossa  $x_i$  edustaa kutakin mittaustulosta  $i-n$  ja  $x$  on mittaustulosten keskiarvo.

$$RSD = \frac{s}{x} \times 100 \%, \quad (3)$$

jossa  $s$  on keskihajonta ja  $x$  keskiarvo.

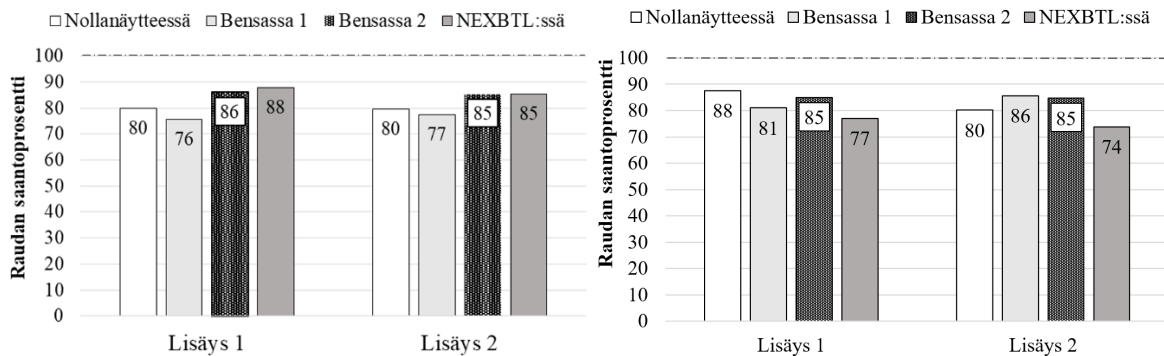
$$\text{Saantoprosentti} = \frac{\text{Mitattu pitoisuus (spiikattu - tausta)}}{\text{Spiikattu laskennallinen pitoisuus}} \times 100 \% \quad (4)$$

Ristikontaminaatiota testattiin spiikkaamalla hyvin suuri (muihin mittauksiin verrattuna 1000-kertainen) pitoisuus tutkittavia yhdisteitä bensaaniin 1. Tätä suurta pitoisuutta tutkittavia yhdisteitä sisältävää bensiiniä sekä bensaaniin 1 spiikkaamattomana hajotettiin samaan aikaan mikroaaltohajotuslaitteistossa. Tässä hajotuksessa olleiden spiikkaamattomien bensiinien ja eri hajotuksessa olleiden spiikkaamattomien bensiinien rauta-, mangaani- ja piipitoisuuksia verrattiin keskenään.

## 10.3 Bensiinin haihtuvat yhdisteet: Tulokset

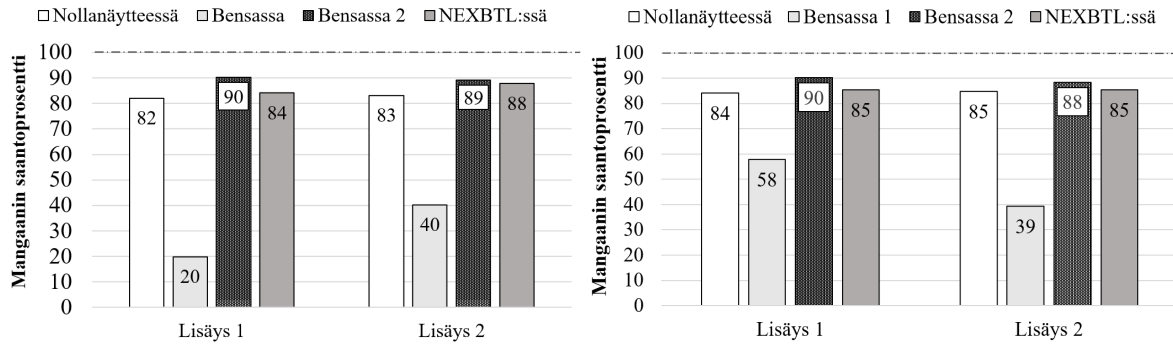
### 10.3.1 ASTM D8110 -menetelmällä mitatut tulokset

Kun pelkkää ferroseenia spiikattiin eri näytematriiseihin, ASTM D8110 -menetelmällä mitatut saantoprosentit vaihtelivat 74 ja 88 prosentin välillä (Kuva 24). Alle 80 % saannot saatiin uusiutuvaan dieseliin (NEXBTL) spiikatulle ferroseenille. Kun kaikkia yhdisteitä oli spiikattu samanaikaisesti, raudan saantoprosentit eri näytematriiseissa olivat hyvin samaa luokkaa; vaihtelivat 76 ja 88 prosentin välillä (Kuva 24). Tällöin pienimmät, alle 80 %, saannot saatiin bensassa 1.



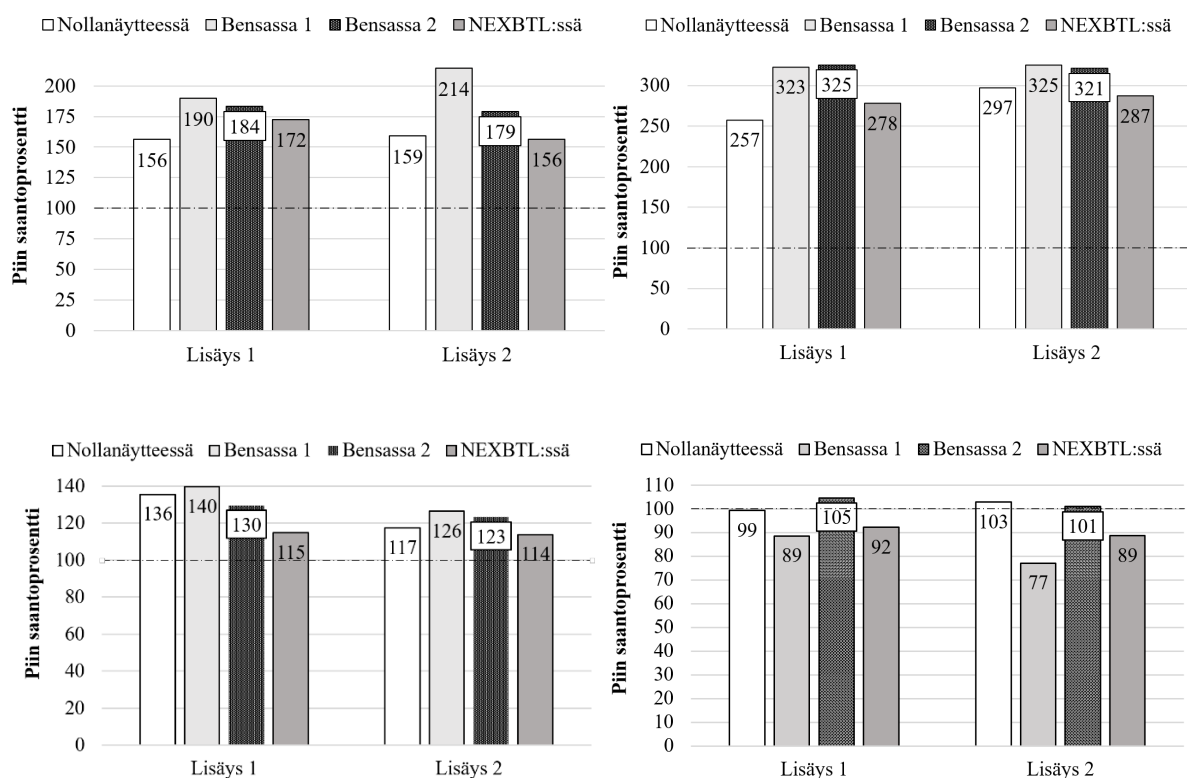
Kuva 24. Vasemmalla on kuvattuna raudan saantoprosentti, kun kaikkia tutkittavia yhdisteitä ( $C_{10}H_{10}Fe$ ,  $C_9H_7MnO_3$ ,  $C_6H_{20}O_2Si_3$ ,  $C_8H_{24}O_4Si_4$  ja  $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ ) oli spiikattu nollanäytteeseen, bensaan 1, bensaan 2 ja NEXBTL:ään. Oikealla raudan saantoprosentti, kun ainoastaan ferroseenia oli spiikattu eri näytematriiseihin (Menetelmä ASTM D8110)

Kun mangaaniyhdistettä spiikattiin sellaisenaan tai yhdessä muiden yhdisteiden kanssa (Kuva 25), nollanäytteessä, bensassa 2 ja NEXBTL:ssä saantoprosentit vaihtelivat 82 ja 90 prosentin välillä. Bensassa 1 mangaanin saantoprosentit sen sijaan vaihtelivat 20 ja 58 prosentin välillä. Jokin bensassa 1 siis aiheuttaa mangaanin häviämistä analysoitavasta liuoksesta. Spiikkaukset bensaan 1 on tehty ensimmäisenä, ja siten kaikkein tuoreimmista kantaliuoksista, jolloin saantoprosenttien pitäisi olla periaatteessa kaikkein suurimmat.



Kuva 25. Vasemmalla on kuvattuna mangaanin saantoprosentti, kun kaikkia tutkittavia yhdisteitä ( $C_{10}H_{10}Fe$ ,  $C_9H_7MnO_3$ ,  $C_6H_{20}O_2Si_3$ ,  $C_8H_{24}O_4Si_4$  ja  $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ ) oli spiikattu nollanäytteeseen, bensaani 1, bensaani 2 ja NEXBTL:ään. Oikealla mangaanin saantoprosentti, kun ainoastaan yhdistettä  $C_9H_7MnO_3$  oli spiikattu eri näytematriiseihin. (Menetelmä ASTM D8110)

Spiikattaessa kaikkia tutkittavia yhdisteitä samanaikaisesti piin saantoprosentti vaihteli noin 150 ja 200 prosentin välillä. Spiikattaessa piiyhdisteitä yksittäin eri näytematriiseihin huomattiin, että ainoastaan yhdelle niistä,  $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ , saatiin järkevä, eli suunnilleen 100 %, saantoprosentti. Yhdisteelle  $C_8H_{24}O_4Si_4$  saantoprosentit vaihtelivat noin 115 ja 140 prosentin välillä.  $C_6H_{20}O_2Si_3$ :lle saatiin jokaisella mittauskerralla yli 200 % saanto. Piin tulokset, kullekin piiyhdisteelle spiikattuna yksitellen sekä niin, että kaikkia tutkittavia yhdisteitä on spiikattu samaan aikaan, on esitetty kuvassa 27.



Kuva 26. Ylärivissä vasemmalla on kuvattuna piin saantoprosentti, kun kaikkia tutkittavia yhdisteitä ( $C_{10}H_{10}Fe$ ,  $C_9H_7MnO_3$ ,  $C_6H_{20}O_2Si_3$ ,  $C_8H_{24}O_4Si_4$  ja  $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ ) oli spiikattu nollanäytteeseen, bensaan 1, bensaan 2 ja NEXBTL:ään. Oikealla ylhäällä piin saantoprosentti, kun ainoastaan yhdistettä  $C_6H_{20}O_2Si_3$ , vasemmalla alarivissä, kun ainoastaan yhdistettä  $C_8H_{24}O_4Si_4$  ja oikealla alhaalla, kun ainoastaan yhdistettä  $C_{10}H_{30}O_5Si_5$  oli spiikattu eri näytematriiseihin. (Menetelmä ASTM D8110).

Syynä pienelle vaihtelulle yhden yhdisteen saantoprosenteissa saattaa olla esimerkiksi spiikkauksiin käytettyjen kantaliuosten tuoreuden erot. Mittaukset tehtiin 15 vuorokauden aikana käyttäen alusta loppuun samoja kantaliuoksia. On siis mahdollista, että loppuvaiheessa pitoisuudet kantaliuoksissa ovat alentuneet hieman. Näytteiden ajot myös kestivät usein pitkälle yöhön. Tällöin kaikki analysoitavat näytteet oli kaadettu koeputkiin jo iltapäivän aikana, ja ajolistan loppupäässä olleet näytteet ehtivät siis seistä putkissa pitkään. Tällöin pieniä määriä yhdisteitä oli saattanut haihtua tai hajota näytteistä ennen niiden mittaamista. Toisaalta, on mahdollista, että analyytit säilyvät koeputkessa, mutta liuotinta tai muuta näytettä haihtuu, jolloin pidempään seisonelle näytteelle mitataan korkeampi saanto. Mangaaniyhdisteen epäiltiin olevan herkkä hajoamaan valossa. Kuitenkin mitattaessa valoisassa huoneessa koeputkessa yön yli seisonutta PremiSolviin spiikattua mangaaniyhdistettä, sen pitoisuus oli noussut hieman

edellisen päivän mittaukseen verrattuna. Koska spiikkaukset suoritettiin pipetoimalla tarvittava tilavuus tutkittavaa yhdistettä sisältävää kantaliuosta myös pipetointitarkkuus vaikuttaa hieman saantoon.

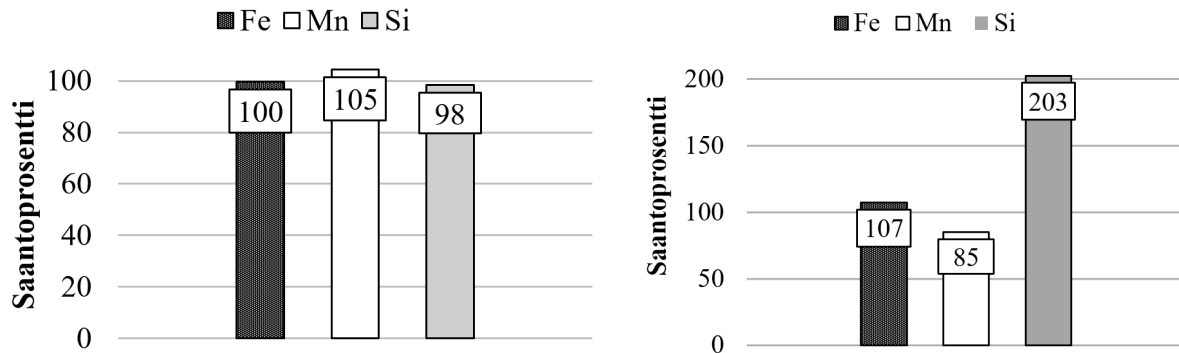
Piiyhdisteiden saantoprosentit hämmensivät toden teolla. Lasku- ja mittausrvirheiden jäljittämiseksi analysoitiin kuusi rinnakkaista näytettä bensasta 1, johon oli spiikattu kaikkia tutkittavia yhdisteitä, menetelmällä ASTM D8110. Täsmälleen samasta näytepullostasta analysoitiin samalla menetelmällä Nesteen toisessa laboratorioissa (laadunvalvontalaboratorio) 10 rinnakkaista näytettä. Eri laboratorioissa käytettiin eri laimennuskertoimia, ja laskut suoritettiin kummassakin laboratorioissa erikseen, ilman tietoa toisen tuloksista. Tällöin piin saantoprosentiksi saatiin laadunvalvontalaboratorioissa 234 % ja tutkimusanalytiikan laboratorioissa 228 %. Lasku- tai mittausrvirheitä ei siis löydetty. Yhdisteen  $C_6H_{20}O_2Si_3$  puhtaus ja rakennekaavan oikeellisuus alkoivat epäilyttää, joten yhdisteestä mitattiin näyte massaspektrometrillä. Myös tämän analyysin mukaan yhdiste oli juuri sitä, mitä pitikin. Syy yhdisteestä  $C_6H_{20}O_2Si_3$  mitatun piin kolminkertaisella saannolle verrattuna teoreettiseen on siis edelleen arvoitus.

### 10.3.2 Vertailu menetelmillä NM 553-E ja NM 553-C saatuihin tuloksiin

Kuten jo aiemmin oli havaittu, tutkitut yhdisteet haihtuivat täysin analysoitaessa menetelmällä NM 553-E. Piin ja mangaanin saantoprosentit olivat 0. Raudan saantoprosentiksi saatiin -38 %. Negatiivinen saantoprosentti voi tarkoittaa joko, että myös osa bensiinissä taustana olleesta raudasta on haihtunut spiikatun yhdisteen mukana tai että taustalle on jostain syystä mitattu liian suuri pitoisuus. Muilla menetelmillä taustalle, eli spiikkaamattomalle bensiinille mitatut rautapitoisuudet ovat kuitenkin samaa luokkaa menetelmällä NM 553-E saatujen tulosten kanssa. Todennäköisempää on siis, että herkästi haihtuvan yhdisteen spiikkaaminen edesauttaa myös bensassa valmiiksi olleen raudan haihtumista.

Menetelmällä NM 553-C määritetyt saantoprosentit olivat kaikille tarkastelluille alkuaineille hyvin lähellä 100 % (Kuva 27). Analyyttien menetys menetelmässä NM 553-E tapahtuu siis ennako-oletuksen mukaisesti haihdutusvaiheessa. Täsmälleen samasta liuoksesta, josta analysoitiin tulokset menetelmällä NM 553-C, analysoitiin näytteet myös menetelmällä ASTM D8110. Raudan saantoprosentit olivat molemmilla menetelmillä mitatuissa tuloksissa hyvin samaa luokkaa. Mangaanin saantoprosentti on menetelmällä ASTM D8110 mitattuna selkeästi pienempi, mikä viittaa edelleen siihen, että jokin bensan 1 kemiallinen komponentti edistää

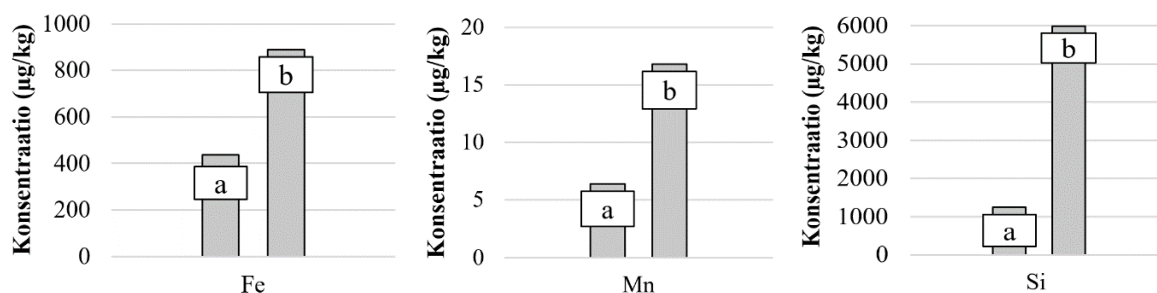
yhdisteen  $C_9H_7MnO_3$  haihtumista. Piin saantoprosentti on jälleen menetelmällä ASTM D8110 aivan liian suuri, mutta täsmälleen samasta liuoksesta menetelmällä NM 553-C mitattuna 98 % (Kuva 27).



Kuva 27. Raudan, mangaanin ja piin saantoprosentit, kun kaikkia tutkittavia yhdisteitä ( $C_{10}H_{10}Fe$ ,  $C_9H_7MnO_3$ ,  $C_6H_{20}O_2Si_3$ ,  $C_8H_{24}O_4Si_4$  ja  $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ ) oli spiikattu bensaaniin 1. Vasemmalla kuvatut tulokset on saatu menetelmällä NM 553-C, oikealla kuvatut tulokset menetelmällä ASTM D8110. Molempiin mittauksiin on käytetty täsmälleen samaa näyteliuosta.

### 10.3.3 Tulokset: ristikontaminaatio menetelmässä NM 553-C

Kuten etukäteen epäiltiin, herkästi haihtuvilla yhdisteillä on havaittavissa ristikontaminaatio mikroaaltohajotuksessa (Kuva 28). Mikroaaltohajotuslaitteistossa paineistettu typpikaasu muodostaa ”korkin” näyteputkiin, ja lämpötila nostetaan. Hajotusohjelman lopussa paine kuitenkin laskee normaali-ilmanpaineen tasolle lämpötilan ollessa vielä noin  $55\text{ }^\circ\text{C}$ . On siis ihan loogista, että lämpötilan ollessa vielä korkea, herkästi haihtuvat yhdisteet liikkuvat vapaasti ilmatilassa normaali-ilmanpaineessa. Entropian lain mukaan ne kulkeutuvat eri puolille tilaa, eli tässä tapauksessa kulkeutuvat näyteputkien välillä. Näyteputkissa on korkit, mutta ne eivät ole tiiviit, vaan putken päälle kevyesti asetettavat levyt. Laittevalmistajan mukaan korkkeja ei tarvitsisi käyttää ollenkaan.



Kuva 28. Menetelmällä NM 553-C analysoidun spiikkaamattoman bensiininäytteen rauta-, mangaani- ja piipitoisuudet, kun a) samaan aikaan hajotuksessa oli vain spiikkaamattomia bensanäytteitä ja b) hajotuksessa oli samaan aikaan kaksi spiikkattua ja kaksi spiikkaamatonta bensiininäytettä. Spiikatut pitoisuudet olivat raudalle 304 mg/kg, mangaanille 427 mg/kg ja piille 1235 mg/kg.

#### 10.4 Bensiinin haihtuvat yhdisteet: Johtopäätökset

Haihutusmenetelmällä analysoiduista bensanäytteistä spiikatut tutkittavat yhdisteet olivat haihtuneet kokonaan pois. Tulos vastasi täysin aikaisempia testejä. Mikäli kyseisten yhdisteiden pitoisuudesta tai piin, raudan tai mangaanin kokonaispitoisuudesta näytteessä ollaan kiinnostuttu, ei näytettä siis voida analysoida menetelmällä NM553-E. Kaikki pii-, rauta- ja mangaaniyhdisteet eivät kuitenkaan ole yhtä haihtuvia. Jos tutkittava alkuaine on siis jossakin vähemmän haihtuvassa muodossa, sille voidaan mahdollisesti saada luotettava tulos myös menetelmällä NM553-E. Tutkimusnäytteiden koostumusta ei kuitenkaan yleensä tiedetä tarkasti.

Menetelmällä ASTM D8110 havaittiin haihtuvan ainoastaan mangaaniyhdistettä, kun sitä oli spiikattu bensaan 1. Muiden yhdisteiden ja näytematriisien kohdalla hypoteesi siitä, ettei analyyttejä menetetä juurikaan, piti paikkansa. Yhdisteiden tai liuottimen haihtumista koeputkista näytteiden odottaessa analyysivuoroaan voitaisiin ehkäistä korkilla, jonka läpi näyte imettäisiin neulalla.

Piin tulokset ovat epäloogiset. Yhdelle piiyhdisteistä,  $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ , saatiin järkevä noin 100 % saanto. Toiselle,  $C_8H_{24}O_4Si_4$  saannoksi saatiin hieman yli 100, mutta alle 150 %. Kolmannelle,  $C_6H_{20}O_2Si_3$  sen sijaan saatiin saannoksi toistuvasti eri laitteilla ja eri laboratorioissa 200–300 %. Loogista oli kuitenkin se, että kun kaikkia kolmea piiyhdistettä oli spiikattu samanaikaisesti, saantoprosentiksi tuli suunnilleen yksittäisten piiyhdisteiden saantojen keskiarvo. Ainoastaan

analysoitaessa menetelmällä NM 553-C, piin saantoprosentiksi saatiin 98 %. Tällöinkin samasta liuoksesta mittaamalla, saatiin menetelmällä ASTM D8110 piin saantoprosentiksi 203 %. Syytä piin tulosten epäloogisuudelle ei saatu selville. ICP-MS -laitteen kvartsista valmistetusta soihdusta (torch) saattaa Chainetin *ym* 2013 mukaan irrota piitä.<sup>99</sup> Voisi olla mahdollista, että vain orgaaninen liuotin irrottaa piitä, jolloin sitä irtoaisi käytettäessä menetelmää ASTM D8110. Tällöin piitä pitäisi kuitenkin irrota yhtä lailla mitattaessa taustaa tai muilla piiyhdisteillä spiikattuja näytteitä. Kuten jo aiemmin todettu, menetelmällä ASTM D8810 analysoitavat näytteet seisovat avoimissa koeputkissa muutamista minuuteista jopa puoleen vuorokauteen ennen niiden mittaamista. Tällöin voisi olla mahdollista, että liuotinta, näytettä tai jotain piiyhdisteen osaa haihtuu tuossa ajassa, jolloin pii konsentroituu. Tämä ei kuitenkaan voi selittää kuin muutaman prosentin nousun saannossa. Piillä on sama massaluku, kuin hiilimonoksidilla, ja hiilimonoksidin syntyminen  $C_6H_{20}O_2Si_3$ -yhdisteen palaessa mahdollisesti osaltaan selittää epäloogisen suurta saantoprosenttia.

Menetelmässä NM553-C tutkittuja yhdisteitä ei haihtunut analysoitavista näytteistä. Tällä menetelmällä saantoprosentit olivat parhaat. Kun näyte esikäsitellään vesiliukoiseksi, mittauksessa tapahtuu vähemmän matriisihäiriöitä. Bensiiniä pystytään kuitenkin hajottamaan ilman haihdutusta vain noin 0,2 g. Kun tämä laimennetaan 25 millilitraan, laimennuskertoimeksi tulee noin 100, jolloin pienikin kontaminaatio kertautuu todella isoksi virheeksi lopullisessa tuloksessa. Tästä syystä laimentaminen orgaaniseen yhdisteeseen, ja mittaaminen suoraan, antaa kuitenkin varmimmin lähimpänä oikeaa arvoa olevan tuloksen, sillä laimennuskerroin bensoille on vain noin 20. Mikroaaltohajotuksessa myös havaittiin tapahtuvan ristikontaminaatiota paljon haihtuvia yhdisteitä sisältävistä näytteistä muihin näytteisiin. Tämän ilmiön merkittävydestä oikeiden näytteiden sisältämällä pitoisuuksilla ei kuitenkaan ole näyttöä. Jatkossa tätä voisi testata. Tässä kokeessa testipitoisuudet olivat noin 1000-kertaiset todellisten näytteiden sisältämiin pitoisuuksiin nähden.



## 11 ANALYYSIMENETELMIEN TESTAUS JA VALIDOINTI ERI NÄYTEMATRIISEILLE

### 11.1 Työn tausta ja tarkoitus

NM 534 on Nesteen oma analyysimenetelmä, jolla määritetään pieniä alkuainekonsentraatiota öljyistä ja rasvoista, sekä niistä valmistetuista polttoainetuotteista ja niiden esikäsittelytuotteista ICP-MS:lla. Määritettäviä alkuaineita ovat Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, V, Zn. Liuottimena ja ajoliuoksena menetelmässä käytetään ksyleeniä.

ASTM D8110 on kansainvälisen standardin mukainen analyysimenetelmä öljyn kevyiden tisleiden ja keskitisleiden sisältämien hivenaineiden monialkuaineanalyysiin ICP-MS:lla. Standardin mukaan menetelmässä käytetään liuottimena *o*-ksyleeniä tai vastaavaa liuotinta. Menetelmästandardi sisältää seitsemän alkuainetta: Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Pb. Standardi on todella väljä rajoittaen työskentely- ja mittaustapoja erittäin vähän.<sup>83</sup> Muut Nesteen laboratorioista ovat laadunvalvontalaboratorioita, joissa analysoidaan ainoastaan pitkälle käsiteltyjä tuotteita, eli helposti liukenevia, homogeenisia ja siten helposti analysoitavia näytematriiseja. Nesteen laadunvalvontalaboratorioissa käytetään ainoastaan kerosiinipohjasta liuotinta, ja siksi on sovittu, että Nesteellä ASTM D8110 menetelmää käytettäessä liuottimena ja ajoliuoksena käytetään aina kerosiinipohjaista liuotinta (Agilent, A-Solv tai Conostan, PremiSolv).

Jo vuosikausia menetelmiä NM 534 ja ASTM D8110 on käytetty Nesteellä öljyn kevyiden tisleiden ja keskitisleiden analysoinnin lisäksi polttoaineiden raaka-aineiden ja esikäsittelytuotteiden analyysiin hieman mukautettuna. Nesteellä menetelmä ASTM D8110 on laajennettu standardista poiketen 25 alkuaineen analyysiin. Menetelmiä ei kuitenkaan ole ehditty testata ja validoida kaikkien erilaisten matriisien analysointia varten. Tämän vuoksi näiden näytteiden analyysi on punnitusmäärien ja näytteiden käsittelyn osalta ollut pitkälti yrityksen ja erehdyksen kautta tehtävää työtä. Ilmoitettaessa standardista poikkeavien näytematriisien tuloksia yrityksen ulkopuolisille toimijoille, käytetään merkintää ASTM D8110M (modifikaatio), vaikka käytännön eroa työskentelyssä ei juuri ole.

Tässä työssä menetelmiä kehitetään sopivammaksi erilaisten rasvojen ja mäntyöljyjen metallipitoisuuksien analysointiin esimerkiksi testaamalla sopivia laimennussuhteita ja mittaolosuhteita kyseisille näytematriiseille. Mitattavia alkuaineita ovat menetelmässä NM

534 mainitut alkuaineet sekä Ag, As, Ce, Co, Li, Pd, Pt, Sb, Sr, Ti ja W. Lopuksi menetelmät validoidaan edellä mainituille näytematriiseille ja alkuaineille. Lisäksi menetelmää ASTM D8110 hiotaan muutamille valmiille tai lähes valmiille polttoainetuotteille ja se validoidaan näille uudelleen. Menetelmien toimivuutta eri alkuaineiden mittaukseen arvioidaan tarkastelemalla QC-näytteiden saantoja sekä toistettavuuksia. Sopivuutta eri näytematriisien analyysiin arvioidaan vertailemalla mittaustulosten hajontaa sekä toistettavuuskokeiden avulla.

Kun määritetään samanaikaisesti 25 eri alkuainetta useilla eri kaasumodeilla useista eri näytematriiseista, mittausparametrit, -olosuhteet ja näytteen käsittely ovat aina jonkinlainen kompromissiratkaisu. Sen vuoksi myös tässä työssä käytetyt menetelmät ja liuottimet sopivat osalle alkuaineista paremmin kuin toisille. Mittaustulosten toistettavuuteen vaikuttaa myös kontaminaation todennäköisyys, joka vaihtelee aineen ominaisuuksien sekä esiintyvyyden mukaan. Yhden alkuaineen määrittämisestä yhdellä kaasumoodilla voitaisiin tehdä kokonainen tieteellinen artikkeli. Nesteen projektien kannalta mittaustarkkuus on riittävä, ja projektit etenevät, kun tuloksia saadaan kohtuullisen nopeasti. Tieteellisten periaatteiden mukaan sen sijaan esimerkiksi toistettavuusprosentin rinnakkaismittauksille tulisi olla alle 25 %, joka ei toteudu läheskään aina ainakaan kaikilla alkuaineilla, kun kyse on kompromissimenetelmistä.

Tässä kirjallisessa työssä tarkastellaan ja pohditaan kuuden alkuaineen tuloksia tarkemmin. Muiden alkuaineiden tulokset on taulukoitu ja koottu liitteisiin. Tarkasteltavia alkuaineita ovat antimoni, lyijy, natrium, fosfori, pii ja boori. Antimoni on esimerkki alkuaineesta, jolla kontaminaatiot ovat harvinaisia. Se on kohtuullisen raskas alkuaine, joten sen mittaaminen on helppoa ja toistettavuudet matriisista riippumatta yleensä erittäin hyviä. Myös lyijy on raskas ja siten helposti määritettävä alkuaine. Lyijy on kuitenkin yleisemmin esiintyvä alkuaine, joten sen kontaminaatio on antimonian todennäköisempää. Lisäksi lyijy on alkuaine, jonka pitoisuutta polttoaineissa on syytä seurata ilmansaasteiden ehkäisemiseksi. Natrium, fosfori ja pii on valittu tarkasteltaviksi alkuaineiksi, koska niiden tulokset ovat tärkeitä polttoainetuotannon kannalta erityisesti käytettäessä uusiutuvia raaka-aineita, sillä uusiutuvat raaka-aineet sisältävät niitä usein suuria pitoisuuksia. Nämä kolme alkuainetta ovat myös sekä ominaisuuksien että kontaminaatiotodennäköisyyden vuoksi huomattavasti antimonian ja lyijyä haastavampia määrittää. Boori on valittu tarkasteltavaksi alkuaineeksi, sillä sen määrittäminen on osoittautunut hyvin haastavaksi käytössä olevilla monen alkuaineen kompromissimenetelmillä.

## 11.2 Menetelmän tarkkuus ja toistettavuus

Kahden perättäisen tuloksen erotuksen suuruutta, joka ylittyy keskimäärin 20 % mittauksista, kun sama henkilö mittaa samoissa olosuhteissa, samoilla reagensseilla ja välineillä samasta testimateriaalista valmistetun näytteen lyhyen aikavälin sisällä, kutsutaan toistettavuudeksi. Toistettavuus 95 % luotettavuustasolla lasketaan kaavalla 5. Toistettavuutta mitataan myös toistettavuusprosentilla (kaava 6). Tarkkuus saadaan prosentuaalisena poikkeamana todellisesta tai odotetusta arvosta. Kun spiikataan tunnettu määrä alkuainetta, saadaan laskettua tarkkuus kaavalla 7.

$$r = s_r t \sqrt{2}, \quad (5)$$

jossa  $s_r$  on keskihajonta,  $t$  kerroin 95 % luotettavuustasolla. Kertoimen riippuvuus mittaustoistojen lukumäärästä on esitetty taulukossa (Taulukko 15).  $\sqrt{2}$  on ISO 5725 -standardin mukainen kerroin, kun verrataan keskenään kahta yksittäistä tulosta.

$$r\% = \frac{r}{x} \times 100 \%, \quad (6)$$

jossa  $r$  on toistettavuus ja  $x$  mittaustulosten keskiarvo.

$$a = \frac{(x - c_{Teor})}{c_{Teor}} \times 100 \%, \quad (7)$$

jossa  $a$  on tarkkuus,  $x$  on mittaustulosten keskiarvo ja  $c_{Teor}$  on laskennallinen spiikattu pitoisuus.

Taulukko 15. Toistettavuuden laskemiseen käytettävä kerroin  $t$  95 % luotettavuustasolla, kun mittausten lukumäärä on  $n$ .

$n$	$t$	$n$	$t$	$n$	$t$
4	3,18	14	2,16	24	2,07
5	2,78	15	2,14	25	2,06
6	2,57	16	2,13	26	2,06
7	2,45	17	2,12	27	2,06
8	2,36	18	2,11	28	2,05
9	2,31	19	2,10	29	2,05
10	2,26	20	2,09	30	2,05
11	2,23	21	2,09	>30	2,04
12	2,20	22	2,08		
13	2,18	23	2,07		

### 11.3 Määritysrajan testaus ja validointi

Menetelmän validointia varten liuotinkohtaiset määritysrajat kullekin alkuaineelle määritettiin analysoimalla vähintään 20 nollanäytettä. Nollanäytteistä mitatuille kunkin alkuaineen tuloksille laskettiin keskihajonta kaavalla 2, joka on esitetty luvussa Bensiinin haihtuvat yhdisteet. Laitteen määritysraja laskettiin kaavalla 8 ja laitteen toteamisraja kaavalla 9. Näytteen määritysraja ja toteamisrajat laskettiin kertomalla laitteen vastaavat arvot näytteen laimennuskertoimella (kaavat 10 ja 11). Määritysrajat laitteelle ja näytteille käyttäen liuottimena ksyleeniä on ilmoitettu liitteessä 1, käyttäen liuottimena PremiSolvua liitteessä 2 ja A-Solvua liitteessä 3.

$$LOQ_{Laitte} = 10s, \quad (8)$$

$$LOD_{Laitte} = 3s, \quad (9)$$

$$LOQ_{Näyte} = LOQ_{Laitte} \times \text{laimennuskerroin}, \quad (10)$$

$$LOD_{Näyte} = LOD_{Laitte} \times \text{laimennuskerroin}, \quad (11)$$

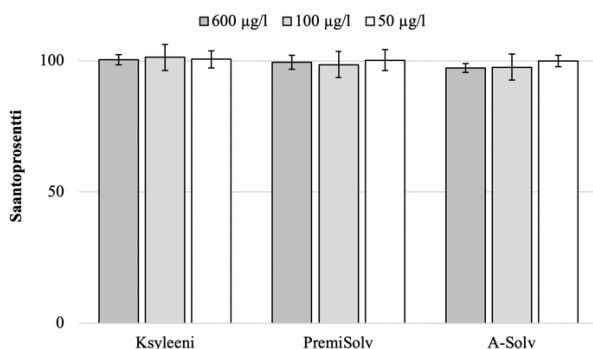
joissa  $s$  on keskihajonta,  $LOQ$  määritysraja ja  $LOD$  toteamisraja.

### 11.4 Menetelmän testaus ja validointi

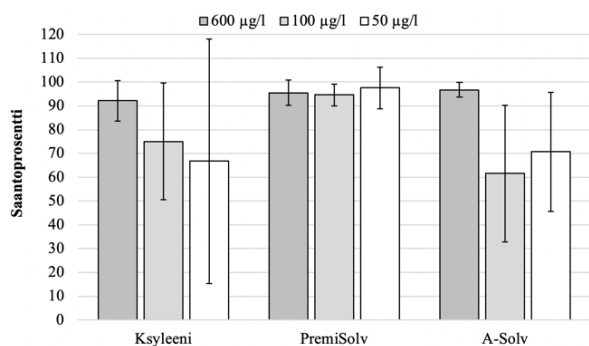
Osa alkuaineista määritettiin yhdellä parhaaksi todetulla kaasumoodilla ja massaluvulla. Joitain yhdisteitä mitattiin käyttäen useaa eri kaasumoodia ja/tai massalukua. Tällöin tulokset laskettiin kyseisen alkuaineen kaikkien mittaustulosten keskiarvona. Käytössä olleet kaasumoodit on esitelty ja kullekin alkuaineelle käytetyt kaasumoodit ja massaluvut ilmoitettu liitteessä 4.

Kuvissa (29–34) on esitetty esimerkiksi valittujen alkuaineiden saantoprosentit ja niiden mittaustulosten suhteelliset keskihajonnat QC-näytteissä. Kaikkien mitattujen alkuaineiden saannot QC-näytteissä, niiden keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, saantoprosentit,

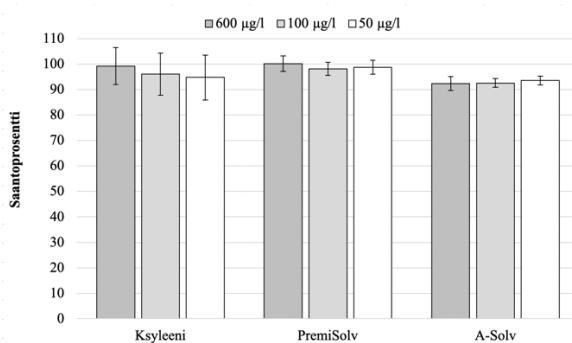
toistettavuudet ja toistettavuusprosentit kaikilla validoiduilla menetelmillä on ilmoitettu liitteissä 5–13.



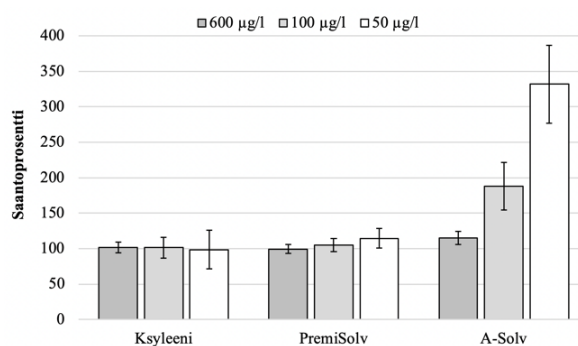
Kuva 29. Antimonin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta QC-näytteissä kolmella eri pitoisuustasolla. Antimonin tulokset on kuvattu esimerkkinä alkuaineesta, jonka määrittäminen kaikilla käytössä olevilla menetelmillä onnistuu erittäin hyvin.



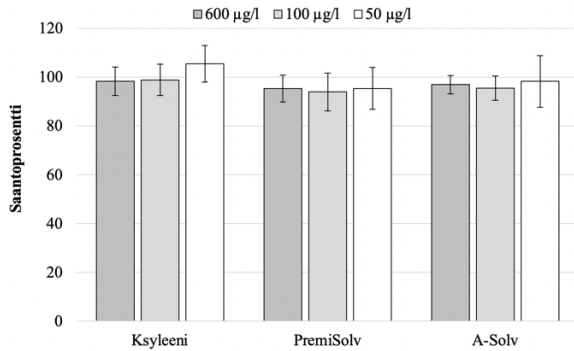
Kuva 31. Natriumin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta QC-näytteissä kolmella eri pitoisuustasolla. Natriumin tulokset on kuvattu esimerkkinä alkuaineesta, joka on tärkeä erityisesti uusiutuvien polttoaineiden tuotantoon liittyvien näytteiden analyysissa.



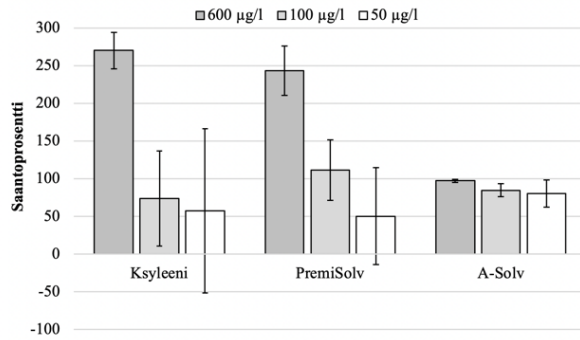
Kuva 30. Lyijyn saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta QC-näytteissä kolmella eri pitoisuustasolla. Lyijyn tulokset on kuvattu esimerkkinä alkuaineesta, jonka määrittäminen kaikilla käytössä olevilla menetelmillä onnistuu erittäin hyvin.



Kuva 32. Piin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta QC-näytteissä kolmella eri pitoisuustasolla. Piin tulokset on kuvattu esimerkkinä alkuaineesta, joka on tärkeä erityisesti uusiutuvien polttoaineiden tuotantoon liittyvien näytteiden analyysissa.



Kuva 33. Fosforin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta QC-näytteissä kolmella eri pitoisuustasolla. Fosforin tulokset on kuvattu esimerkkinä alkuaineesta, joka on tärkeä erityisesti uusiutuvien polttoaineiden tuotantoon liittyvien näytteiden analyysissa.



Kuva 34. Boorin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta QC-näytteissä kolmella eri pitoisuustasolla. Boorin määrittäminen käytössä olevilla menetelmillä osoittautui ongelmalliseksi.

Kaikilla kuvatuilla alkuaineilla on havaittavissa suhteellisen keskihajonnan suurentuminen mitattavan pitoisuuden laskiessa, mikä on hyvin tavallista ja loogista. Kun mitataan pienempää pitoisuutta, samankokoinen vaihtelu tuloksessa on suhteellisesti suurempi. Ennako-oletusten mukaisesti, antimonin ja lyijyn mittaaminen on onnistunut erinomaisesti. QC-näytteiden saantoprosentit ovat molemmille alkuaineille kaikilla pitoisuuksilla hyvin lähellä sataa prosenttia. Myös suhteelliset keskihajonnat ovat hyvin pieniä, mikä osoittaa menetelmän toimivan erinomaisesti. Lyijyn ja antimonin tulosten toistettavuusprosentit ovat kerosiinipohjaisilla liuottimilla huomattavasti ksyleeniä pienemmät (liitteet 5–13).

Natriumin tuloksissa on enemmän vaihtelua, mutta myös sen osalta vahvin QC (600 µg/l) on kaikilla liuottimilla erinomainen. Natriumin korkeat määrittäysrajat (liitteet 1–3) selittävät tulosten vaihtelua laimeammissa QC-näytteissä. Mitattavan pitoisuuden ollessa alle määrittäysrajan, sen ei voi olettaakaan olevan oikea.

Piin QC-tulokset ovat ksyleenissä ja PremiSolvissa erinomaiset. Myös A-Solvissa vahvimman QC:n tulos on hyvä, mutta laimeampien QC-näytteiden tulokset poikkeavat teoreettisesta arvosta huomattavasti. Molemmissa kerosiinipohjaisissa liuottimissa laitteen määrittäysraja piille on kahden laimeamman QC-näytteen pitoisuutta suurempi, mikä selittää A-Solviin liuotettujen QC-näytteiden tulosten heittoa. Jostain syystä korkeasta määrittäysrajasta (541 µg/l) huolimatta

PremiSolvissa laimeidenkin QC-näytteiden tulokset ovat erittäin hyviä. Fosforin tulokset kaikkien liuottimien osalta ovat erittäin hyviä.

Boorin tulokset ovat lähellä oikeaa pitoisuutta ainoastaan A-Solvilla. Ilman A-Solv mittauksia booristandardin ja boorin QC-standardin oikeista pitoisuuksista heräisi epäily, mutta A-Solvissa vahvin QC-antaa hyvin toistettavasti noin 100 % saannon. Ksyleenissä boorin määrittäysraja on todella suuri (1778 µg/l), mikä selittää QC-näytteistä mitatut väärät pitoisuudet. PremiSolvissa määrittäysraja on vain 143 µg/l, mutta vahvinkin QC-liuos näyttää väärää tulosta. Jos jatkossa halutaan mitata tarkkoja tuloksia boorille, suosittelisin analysoimaan näytteet A-Solviin liuotettuna, jos analysoitava näyte vain liukenee siihen. Tällöin mittauksiin voisi lisätä mukaan yhden vielä vahvemman QC-näytteen, jonka pitoisuus olisi esimerkiksi 1000 tai 1500 µg/l.

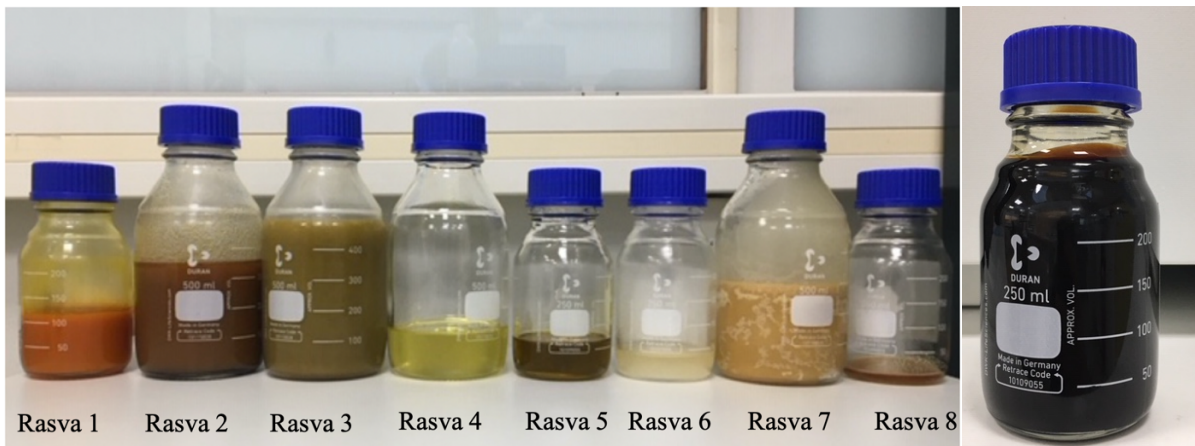
Alkuaineen paino vaikuttaa mittaustulosten vakauteen merkittävästi. Ionisoidut varautuneet hiukkaset vastustavat toisiaan luontaisesti, ja vain osa hiukkasista ohjautuu ionioptiikan (linssien) lävitse. Tällöin kevyiden hiukkasten suunnat muuttuvat enemmän, ja pienempi osa niistä pääsee detektorille. Myös massavääritymät ovat sitä harvinaisempia, mitä raskaampi yhdiste on kyseessä.<sup>101</sup> Boorin tarkan ja täsmällisen määrittämisen useita alkuaineita sisältävästä matriisista on todettu olevan ongelmallista, ja näytematriisien puhdistamiseen boorin määrittämiseksi onkin kehitelty erilaisia tekniikoita.<sup>102</sup> Andrèn *ym* 2004<sup>101</sup> havaitsivat boorin kertyvän kartioiden pinnalle. Isotooppia <sup>10</sup>B oli kertynyt enemmän näytekartion pinnalle. Sen sijaan skimmer-kartion pinnalla isotoopin <sup>11</sup>B suhteellinen määrä verrattuna isotooppiin <sup>10</sup>B oli 3,3–3,5% isotooppien luonnollisia suhteita suurempi. Tämä todistaa osaltaan raskaampien isotooppien pääsyn todennäköisemmin kohti detektoria.

## 11.5 Tutkitut näytematriisit

Validoinneissa käytetyt näytteet on selkeyden ja erilaisten käsittelyjen vuoksi jaettu erillisiin käsittelyryhmiin. Näytteet ja niiden käsittelyryhmät on esitetty taulukossa (Taulukko 16). Kuvassa (Kuva 35) on havainnollistettu rasvanäytteiden monimuotoisuutta ja kuvattu, millaista mäntyöljypiki on.

Taulukko 16. Validoinneissa käytetyt näytematriisit, kuvaukset niistä sekä ryhmät, joissa niiden tuloksia käsitellään tässä työssä

Näyte	Kuvaus, olomuoto huoneenlämmössä	Käsittelyryhmä
Bensiini A	Seosbensiininäyte, neste	Tuotteet
Bensiini B	Seos teollisista bensiineistä 1:1:1, neste	Tuotteet
Fossiilinen lentopolttoaine	Neste	Tuotteet
Uusiutuva lentopolttoaine	Neste	Tuotteet
Uusiutuva diesel	Neste	Tuotteet
Rasva 1	Homogeeninen, kiinteä	Rasvat A
Rasva 2	Heterogeeninen, kiinteä	Rasvat A
Rasva 3	Heterogeeninen, kiinteä	Rasvat A
Rasva 4	Homogeeninen kirkas rasva, neste	Rasvat A
Rasva 5	Homogeeninen kirkas rasva, neste	Rasvat B
Rasva 6	Homogeeninen, melko kirkas, neste	Rasvat B
Rasva 7	Homogeeninen, kiinteä	Rasvat B
Rasva 8	Homogeeninen, kiinteä	Rasvat B
TOP 1	Mäntyöljypikinäyte, kiinteä	Mäntyöljypiki
TOP 2	Mäntyöljypikinäyte, kiinteä	Mäntyöljypiki



Kuva 35. Vasemmalla validoinneissa käytetyt rasvanäytteet, oikealla mäntyöljypikinäyte.

## 11.6 Menetelmän optimointi eri näytematriiseille

Ennen toistettavuus- ja saantokokeita menetelmät pyrittiin hiomaan kullekin näytematriisille mahdollisimman hyväksi. Kaikki huoneenlämmössä kiinteät, liuotinta viskoottisemmat tai heterogeenisen näköiset näytteet lämmitettiin lämpökaapissa ennen punnitsemista. Lämmityksen jälkeen heterogeeniseltä näyttävät näytteet suodatettiin 45 µm ruiskusuodattimella. Liuotinta vähemmän viskoottisiin näytteisiin lisättiin perusöljyä. Sopivaa



laimennussuhdetta ja perusöljyn määrää testattiin kokeilemalla useita eri punnitusmääriä. Ensimmäiseksi testattiin, kuinka paljon näytettä liukenee käytössä olevaan liuottimeen. Useista eri pitoisuuksista analysoitiin kolme peräkkäistä toistoa ICP-MS:lla ja sopivimpaan laimennussuhteeseen päädyttiin vertaamalla sisäisten standardien saantoja. Saannot pyrittiin saamaan mahdollisimman lähelle 100 % ja mahdollisimman saman suuruisiksi eri sisäisten standardien sekä saman näytteen eri toistojen välillä. Jos sisäiset standardit näyttivät yhtä hyvältä kahdella eri pitoisuudella, valittiin aina mahdollisimman pieni laimennuskerroin. Sopiva mittauslämpötila valittiin aiemman kokemuksen perusteella. Käytetyt laimennussuhteet ja näytteenkäsittely validoiduille näytematriiseille on ilmoitettu taulukossa (Taulukko 17).

Taulukko 17. Validoinneissa käytetyt näytematriisit, kuvaukset niistä sekä ryhmät, joissa niiden tuloksia käsitellään tässä työssä

Näytetyyppi	Punnitus- määrä (g)	Loppu- tilavuus (ml)	BO- liuos (ml)	Lämmitys	Suodatus	Sumutus- kammion lämpötila (°C)
Bensiini	1	20	4	Ei	Ei	+5*
Lentopolttoaine, fossiilinen	5	20	-	Ei	Ei	+5
Lentopolttoaine, uusiutuva	2,5	20	2	Ei	Ei	+5
Diesel, uusiutuva	4	20	-	Ei	Ei	+5
Rasva, homogeeninen	1	20	-	Kyllä	Ei	+18
Rasva, heterogeeninen	0,5	20	-	Kyllä	Kyllä	+18
Mäntyöljypiki	1	20	-	Kyllä	Ei	+18

BO-liuos = Conostan Blank Oil 400 g/l laimennettuna ksyleeniin tai PremiSolviin käytössä olevan liuottimen mukaan.

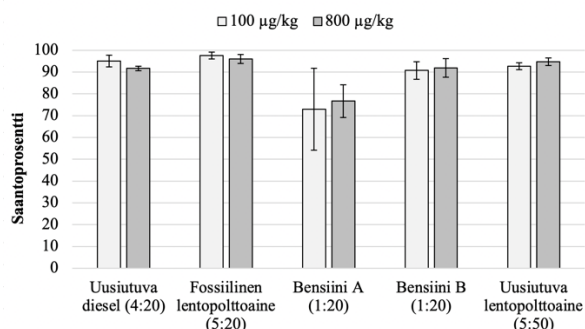
\*Bensiineille (erityisesti kevyille) optimaalisin sumutuskammion lämpötila olisi -5 °C. Mahdollisimman monia näytematriiseja on kuitenkin pyritty analysoimaan samassa lämpötilassa, jotta lämpötila-asetusten viritykseen kuluva aika säästyisi itse mittausten tekemiseen.

## 11.7 Erilaisten näytematriisien toistettavuuden testaus ja validointi

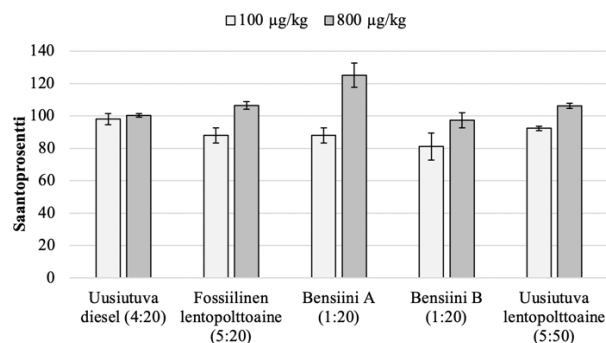
Kun mittausolosuhteet ja näytteenkäsittely kullekin matriisille oli optimoitu mahdollisuuksien mukaan, menetelmän toimivuutta eri näytematriiseille testattiin toistettavuus- ja saantokokeilla. Kustakin näytematriisista valmistettiin ja analysoitiin kymmenen rinnakkaista toistoa. Mittaustulosten oikeellisuuden ja menetelmän toimivuuden testaamiseksi näytteisiin spiikattiin mitattavia alkuaineita kahdella pitoisuustasolla, ja molemmilla pitoisuuksilla spiikatuista näytteistä valmistettiin kymmenen rinnakkaista näytettä. Kaikista mittaustuloksista laskettiin pitoisuuden keskiarvo jokaiselle mitattavalle alkuaineelle, sen keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta, toistettavuus, toistettavuusprosentti ja spiikkauksille saantoprosentti.

### 11.7.1 Tuotteiden tulokset, ASTM D8110

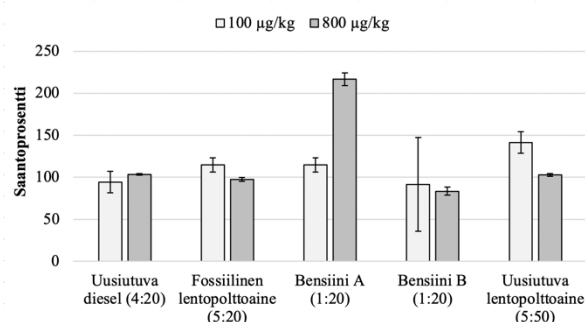
Kuvissa 36–41 on esitetty esimerkiksi valittujen alkuaineiden spiikkausten saantoprosentit pitoisuustasolla 100 µg/kg ja 800 µg/kg ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta tuotteissa. Puhtaista ja spiikatuista näytteistä mitatut pitoisuudet, niiden keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, spiikkausten saantoprosentit, mittaustulosten toistettavuudet ja toistettavuusprosentit kaikille mitatuille alkuaineille tuotteissa on ilmoitettu liitteissä 14–28.



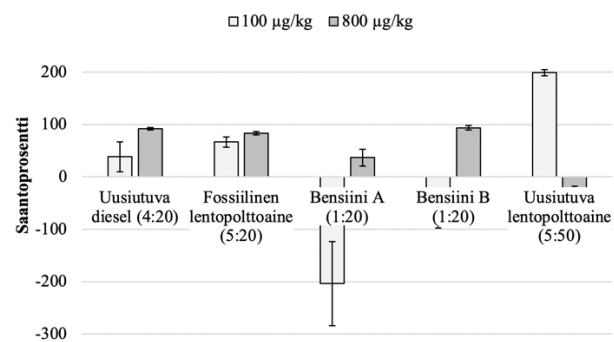
Kuva 36. Antimonin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta tuotteissa spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä ASTM D8110 ja ajoliuos PremiSolv.



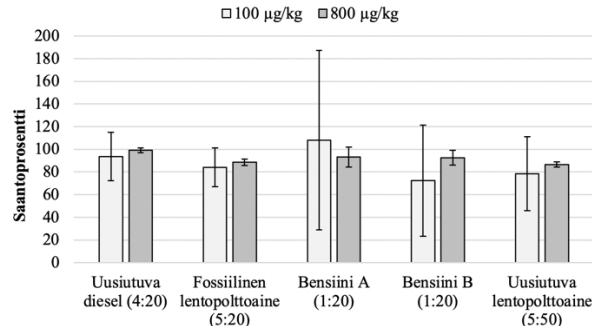
Kuva 37. Lyijyn saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta tuotteissa spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä ASTM D8110 ja ajoliuos PremiSolv.



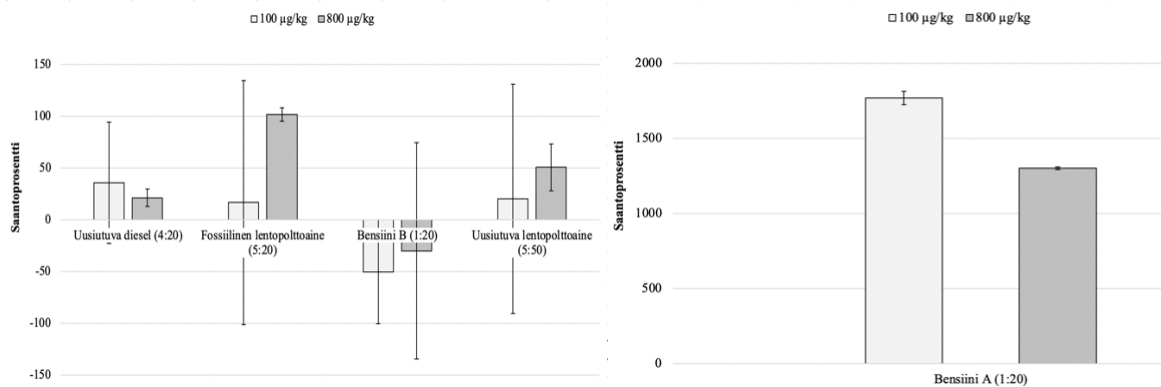
Kuva 38. Natriumin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta tuotteissa spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä ASTM D8110 ja ajoliuos PremiSolv.



Kuva 39. Piin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta tuotteissa spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä ASTM D8110 ja ajoliuos PremiSolv.



Kuva 40. Fosforin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta tuotteissa spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä ASTM D8110 ja ajoliuos PremiSolv.



Kuva 41. Boorin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta tuotteissa spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä ASTM D8110 ja ajoliuos PremiSolv.

Kaikki tuotteet sisälsivät mitattavia alkuaineita vain hyvin pieniä pitoisuuksia (liitteet 14–28). Pienillä pitoisuuksilla myös tulosten absoluuttinen hajonta on hyvin pientä. Tällöin laskettaessa spiikkausten saantoja vähentämällä puhtaalle näytteelle mitattu tulos spiikatun näytteen tuloksesta, laskuun aiheutui vain hyvin näytteessä alun perin olleen pitoisuuden vaihtelusta aiheutuvaa virhettä. Tämän vuoksi tulosten tarkkuus ja täsmällisyys olivat paljon parempia verrattuna suurempia alkuainepitoisuuksia sisältäviin näytematriiseihin.

Tuotteista matriisiltaan eniten PremiSolvin, eli käytössä olevan liuottimen kaltaisia olivat fossiilinen lentopolttoaine, uusiutuva diesel ja uusiutuva lentopolttoaine edellä mainitussa

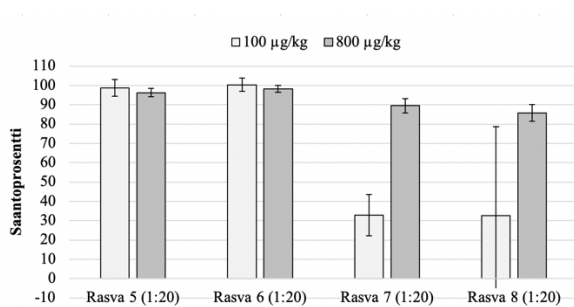
järjestyksessä. Tämän vuoksi niiden laimennuskertoimet olivat kaikista pienimmät ja spiikkausten saantoprosentit lähimpänä sataa prosenttia. Spiikkaukset suoritettiin lisäämällä alkuainestandardia samaan mittapulloon, johon näyte punnitaan, määrä, joka kerrottuna laimennuskertoimella, on haluttu pitoisuus. Siis esimerkiksi uusiutuvaan dieseliin, jonka laimennuskerroin oli 4, spiikkattavaa alkuainetta lisättiin  $200 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $4 \times 200 \mu\text{g}/\text{kg} = 800 \mu\text{g}/\text{kg}$ ). Bensiiniin, jonka laimennuskerroin oli 20, vastaava spiikkaus oli  $40 \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $20 \times 40 \mu\text{g}/\text{kg} = 800 \mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Tavoiteltaessa  $800 \mu\text{g}/\text{kg}$  tulosta mittauksissa antimonille ja lyijylle, kaikkiin näytematriiseihin spiikatut pitoisuudet ylittivät laitteen määritysrajan, ja saantoprosentit olivatkin oikein hyviä. Natriumille ja piille kaikki spiikatut pitoisuudet olivat laitteen määritysrajaa pienemmät, mikä erottuu jonkin verran tulosten vaihtelussa antimoniin ja lyijyyn nähden. Tulokset olivat kuitenkin yleisesti ottaen hyviä. Fosforin osalta uusiutuvaan dieseliin ja fossiiliseen lentopolttoaineeseen spiikatut pitoisuudet ylittivät laitteen määritysrajan ja uusiutuvaan lentopolttoaineeseen spiikattu pitoisuus oli hyvin lähellä laitteen määritysrajaa. Fosforin saannot olivat kaikkien näytematriisien osalta oikein hyvät, mutta suhteellinen keskihajonta huomattavan suurta verrattuna vaikkapa harvinaisempaan ja raskaampaan antimoniin. Boorin tulokset olivat ennakko-oletusten mukaisesti huomattavan heikot verrattuna kaikkiin muihin tarkasteltaviin alkuaineisiin, ja saantoprosentit vaihtelivat negatiivisesta yli 1000 prosenttiin. Myös boorilla oli kuitenkin havaittavissa, että näytteet, joilla oli pienin laimennuskerroin, saivat parhaimmat tulokset, mikä oli positiivinen signaali menetelmän toiminnan kannalta.  $100 \mu\text{g}/\text{kg}$  -spiikkausten tulokset olivat hyvin linjassa  $800 \mu\text{g}/\text{kg}$  tulosten kanssa, mutta loogisesti niissä vaihtelu ja poikkeavuus sadan prosentin saannosta oli voimakkaampaa kuin  $800 \mu\text{g}/\text{kg}$  -spiikkauksilla.

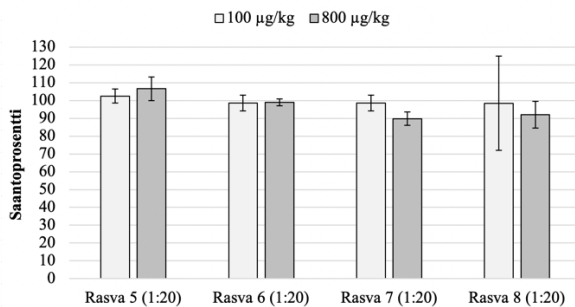
Kaikilla tarkastelluilla alkuaineilla bensiinien saantoprosentit olivat kaikkein heikoimmat ja tulosten hajonta suhteellisesti suurinta. Paitsi että bensiinillä oli suurin laimennuskerroin, ja siten pienimmät spiikkauspitoisuudet, se on matriisiltaan vähiten luottimen kaltainen. Erityisesti bensiini A oli hyvin kevyttä ja helposti haihtuvaa, ja sen mittaustulokset heittelivät siksi. Vaihtelua näytteensyötössä indikoivat myös vaihtelevat sisäisten standardien saannot. Bensiinitulosten toistettavuutta ja oikeellisuutta voisi luultavasti parantaa muuttamalla sumutuskammion lämpötila  $-5$  celsiusasteeseen optimoimalla mittauseräparametreja pelkälle bensiinille huomioimatta muita näytematriiseja.

### 11.7.2 Rasvojen tulokset, ASTM D8110M

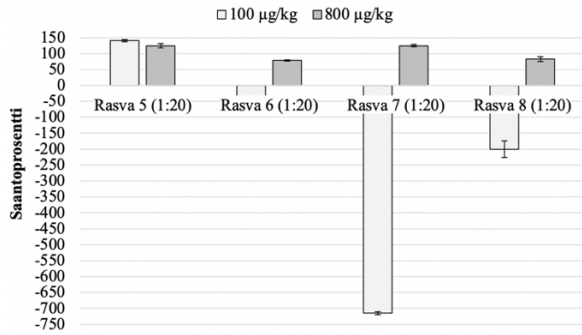
Kaikki menetelmällä ASTM D8110M analysoidut rasvat liuotettiin PremiSolviin, sillä ne liukenivat siihen A-Solvvia paremmin, ja muissa Nesteen laboratorioissa käytetään liuottimena PremiSolvia. Rasvat A -käsittelyryhmän näytteille tehtiin ainoastaan toistettavuuskokeet ilman spiikkauksia. Rasvoille A menetelmällä ASTM D8110 mitatut pitoisuudet, niiden keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, toistettavuudet ja toistettavuusprosentit on ilmoitettu liitteissä 29–32. Rasvat B -käsittelyryhmän näytteille tehtiin toistettavuuskokeet ilman spiikkauksia ja saanto- ja toistettavuuskokeet spiikatuilla pitoisuustasoilla 100 µg/kg ja 800 µg/kg. Kuvissa 42–47 on esitetty esimerkiksi valittujen alkuaineiden spiikkausten saantoprosentit ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta rasvoissa 5–8. Puhtaista ja spiikatuista Rasvat B -analyysiryhmän näytteistä mitatut pitoisuudet, niiden keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, spiikkausten saantoprosentit, mittaustulosten toistettavuudet ja toistettavuusprosentit kaikille menetelmällä ASTM D8110 mitatuille alkuaineille on ilmoitettu liitteissä 33–44.



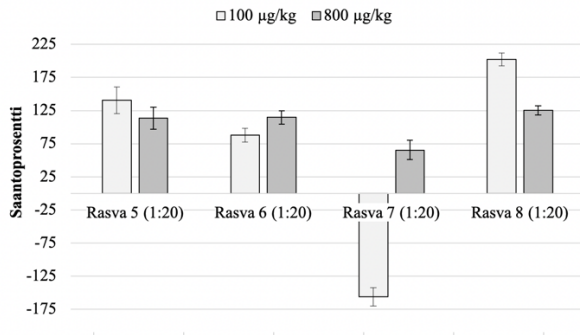
Kuva 42. Antimonin saantoprosentti ja mittaustulosten RSD Rasvat B -käsittelyryhmän näytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.



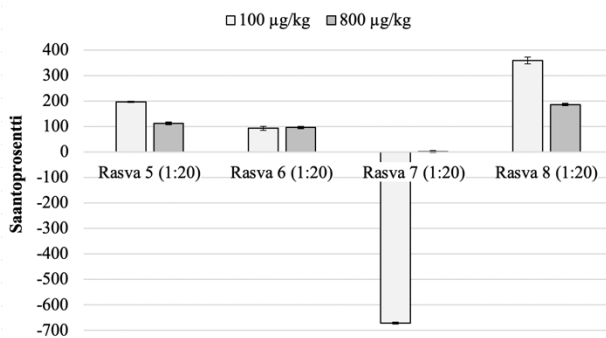
Kuva 43. Lyijyn saantoprosentti ja mittaustulosten RSD Rasvat B -käsittelyryhmän näytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.



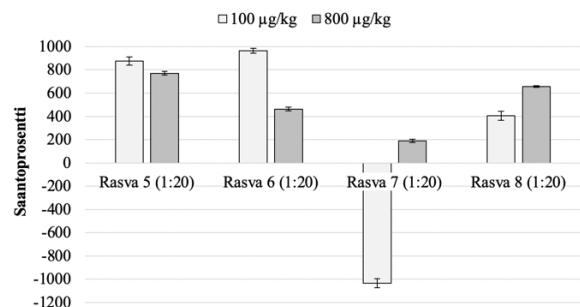
Kuva 44. Natriumin saantoprosentti ja mittaustulosten RSD Rasvat B - käsittelyryhmän näytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534, ajoliuos ksyleeni.



Kuva 45. Piin saantoprosentti ja mittaustulosten RSD Rasvat B - käsittelyryhmän näytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534, ajoliuos ksyleeni.



Kuva 46. Fosforin saantoprosentti ja mittaustulosten RSD Rasvat B - käsittelyryhmän näytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.



Kuva 47. Boorin saantoprosentti ja mittaustulosten RSD Rasvat B - käsittelyryhmän näytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.

Rasvat B -ryhmässä kaikille näytteille käytettiin laimennuskerrointa 20. Tällöin mittapulloon lisättävä pitoisuus oli 40 µg/kg, kun tavoiteltiin 800 µg/kg pitoisuutta näytteen mittaustuloksissa ja 5 µg/kg, kun mittaustuloksiin tavoiteltava lisäys oli 100 µg/kg. Suurempikin pitoisuus ylitti laitteen määritysrajan ainoastaan lyijyllä ja antimonilla, mikä on selvästi havaittavissa myös mittaustuloksista.

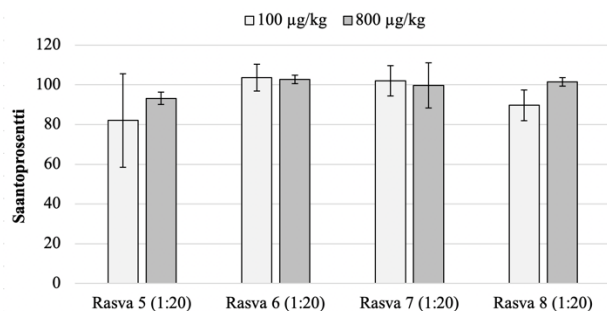
Rasvat 5 ja 6 olivat huoneenlämmössä melko kirkkaita ja nestemäisiä. Ne myös pysyivät liuenneena PremiSolviin huoneenlämmössä kiinteitä näytteitä paremmin. Antimonin, lyijyn, ja piin, fosforin tulokset olivat näiden näytteiden osalta rasvoja 7 ja 8 paremmat.

Verrattuna tuotteisiin, rasvojen tulokset vaihtelivat huomattavasti enemmän. Rasvat sisälsivät suuria pitoisuuksia useita eri alkuaineita ja olivat heterogeenisempiä kuin tuotteet. Rasvat eivät muistuttaneet näytematriisiltaan liuotinta, minkä vuoksi ne olivat todennäköisemmin saattaneet painua pohjalle seistessään koeputkessa ennen mittausvuoroaan.

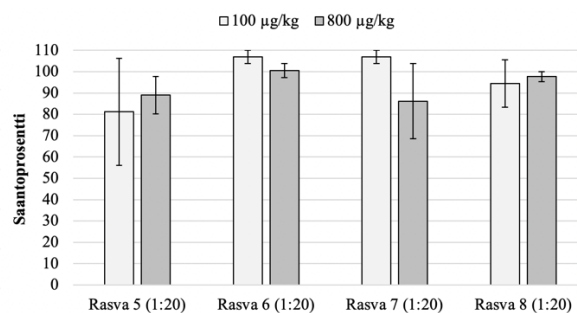
Suuria pitoisuuksia sisältävillä näytteillä myös tulosten hajonta oli suurta. Esimerkiksi natriumin negatiiviset saantoprosentit 100 µg/kg rasvoissa 6, 7 ja 8 selittyvät helposti sillä, että keskihajonnat puhtaiden näytteiden sisältämissä natriumpitoisuuksissa olivat spiikattua pitoisuutta suuremmat (331 rasvalla 6, 613 rasvalla 7 ja 1056 rasvalla 8).

### **11.7.3 Rasvojen tulokset, NM 534**

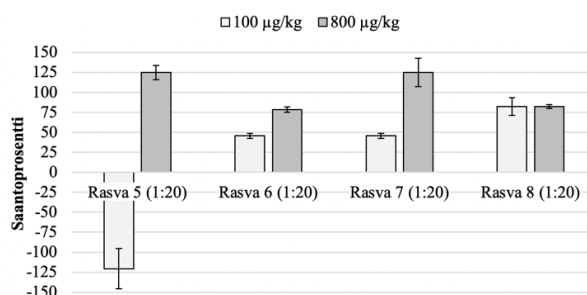
Rasvat A -käsittelyryhmän näytteille tehtiin ainoastaan toistettavuuskokeet ilman spiikkauksia. Niille menetelmällä NM 534 mitatut pitoisuudet, niiden keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, toistettavuudet ja toistettavuusprosentit on ilmoitettu liitteissä 48–53. Rasvat B -käsittelyryhmän näytteille tehtiin toistettavuuskokeet ilman spiikkauksia ja saanto- ja toistettavuuskokeet pitoisuustasoilla 100 µg/kg ja 800 µg/kg. Kuvissa 44–49 on esitetty esimerkiksi valittujen alkuaineiden spiikkausten saantoprosentit ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta rasvoissa 5-8. Puhtaista ja spiikatuista Rasvat B -analyysiryhmän näytteistä mitatut pitoisuudet, niiden keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, spiikkausten saantoprosentit, mittaustulosten toistettavuudet ja toistettavuusprosentit kaikille menetelmällä NM 534 mitatuille alkuaineille on ilmoitettu liitteissä 49–60.



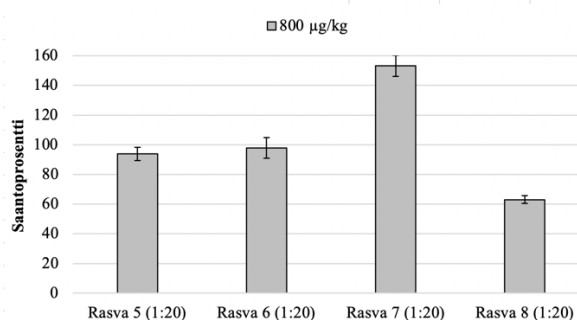
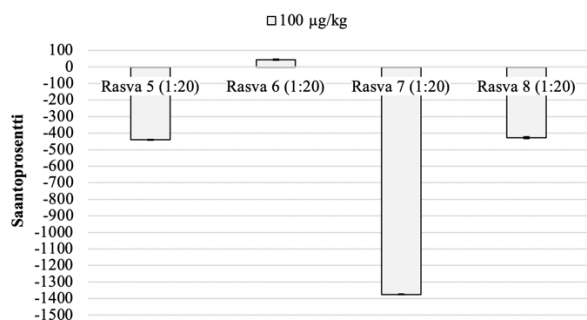
Kuva 48. Antimonin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta Rasvat B -käsittelyryhmän näytteissä spiikat-tuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysi-menetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.



Kuva 49. Lyijyn saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta Rasvat B -käsittelyryhmän näytteissä spiikat-tuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysi-menetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.

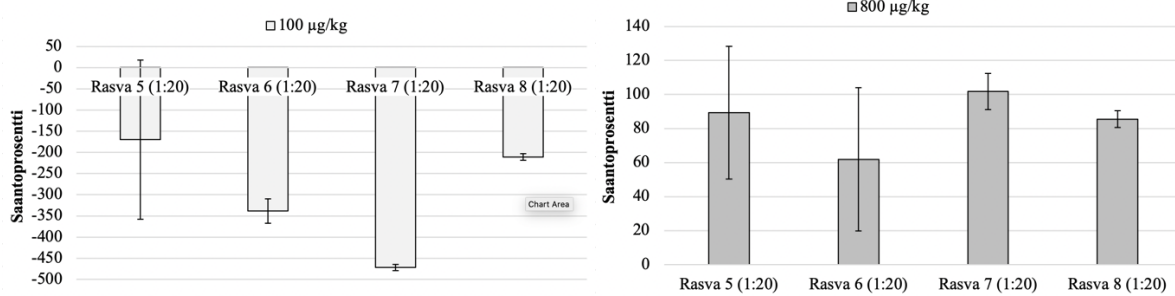


Kuva 50. Natriumin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta Rasvat B -käsittelyryhmän näytteissä spiikat-tuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysi-menetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.

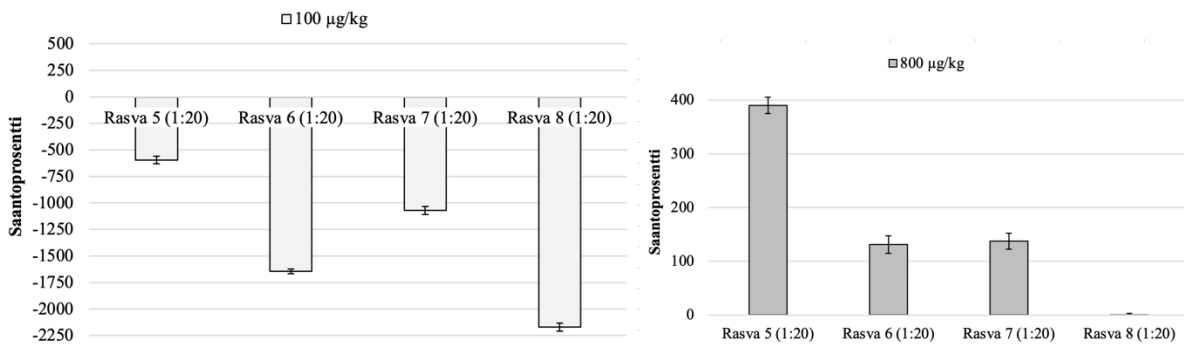


Kuva 51. Fosforin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta Rasvat B -käsittelyryhmän näytteissä spiikat-tuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.





Kuva 52. Piin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta Rasvat B - käsittelyryhmän näytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.



Kuva 53. Boorin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta Rasvat B - käsittelyryhmän näytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.

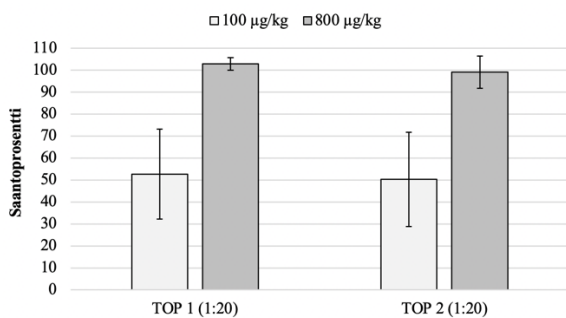
Menetelmissä NM 534 ja ASTM D8110M rasvoille käytettiin samoja laimennuskertoimia, joten tulokset ovat keskenään suoraan vertailukelpoisia. Eri liuottimilla laitteen määrittysrajat ovat kuitenkin erisuuret, mikä vaikuttaa tulosten tulkintaan. Myös ksyleeniin liuotetuille rasvoille kuitenkin pätee, että tavoiteltaessa 800 µg/kg pitoisuutta näytteen tuloksissa, mittapulloon lisätty pitoisuus (40 µg/kg) ylitti laitteen määrittysrajan ainoastaan antimonilla ja lyijyllä. Näille alkuaineille saannot olivatkin erittäin hyviä. Rasvat liukenivat ksyleeniin PremiSolvina paremmin, mikä vähensi vaihtelua tuloksissa rasvalaatuojen välillä. Menetelmällä NM 534 mitatuille näytteille rasvojen 5 ja 6 tulokset eivät ole selkeästi rasvoja 7 ja 8 parempia. Tämän vuoksi suosittelisin rasvojen mittaamista mieluummin menetelmällä NM 534 kuin ASTM D8110M.

Menetelmällä NM 534 ero spiikkausten 100 µg/kg ja 800 µg/kg välisissä saantoprosenteissa erottuu erittäin selkeästi. Negatiiviset saantoprosentit selittyvät jälleen spiikatun pitoisuuden

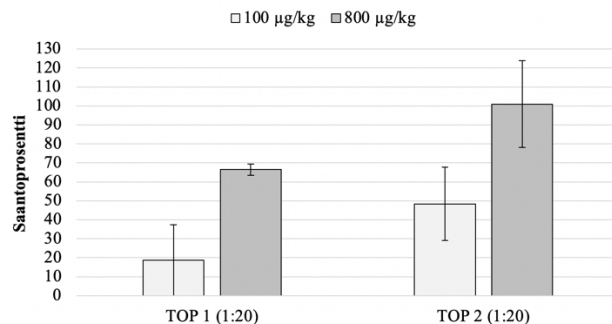
pienuudella verrattuna alkuaineen mittaustulosten keskihajontaan spiikkaamattomassa näytteessä.

#### 11.7.4 Mäntyöljypien tulokset, NM 534

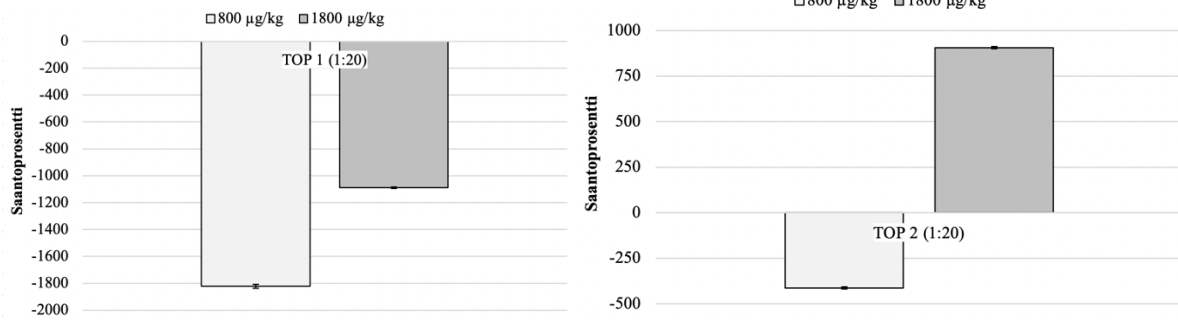
Mäntyöljypikinäytteille tehtiin toistettavuuskokeet ilman spiikkauksia. Muutoin parhaaksi todetulla laimennuskertoimella (20) natriumin, piin, fosforin, kaliumin ja raudan pitoisuudet näyteliouksessa ylittivät kalibrintialueen ylärajan. Tämän vuoksi näiden alkuaineiden mittaamiseksi näytteitä laimennettiin 1:300. Muiden alkuaineiden tulokset otettiin vahvemman (1:20) näyteliouksen mittaustuloksista. Vahvemmalle näytelioukselle tehtiin ja saanto- ja toistettavuuskokeet spiikatuilla pitoisuustasoilla 100 µg/kg ja 800 µg/kg. Laimeampaan näytelioukseen (1:300) spiikattiin 800 µg/kg ja 1800 µg/kg, jotta spiikkaukset erottuisivat mittaustuloksista paremmin. Kuvissa 54–59 on esitetty esimerkiksi valittujen alkuaineiden spiikkausten saantoprosentit ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta TOP-näytteissä. Puhtaista ja spiikatuista mäntyöljypikinäytteistä mitatut pitoisuudet, niiden keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, spiikkausten saantoprosentit, mittaustulosten toistettavuudet ja toistettavuusprosentit kaikille menetelmällä NM 534 mitatuille alkuaineille on ilmoitettu liitteissä 61–70.



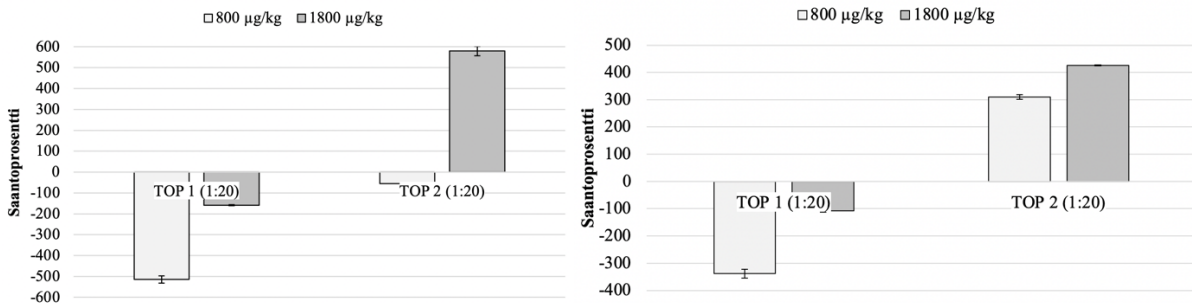
Kuva 54. Antimonin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta mäntyöljypikinäytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.



Kuva 55. Lyijyn saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta mäntyöljypikinäytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.

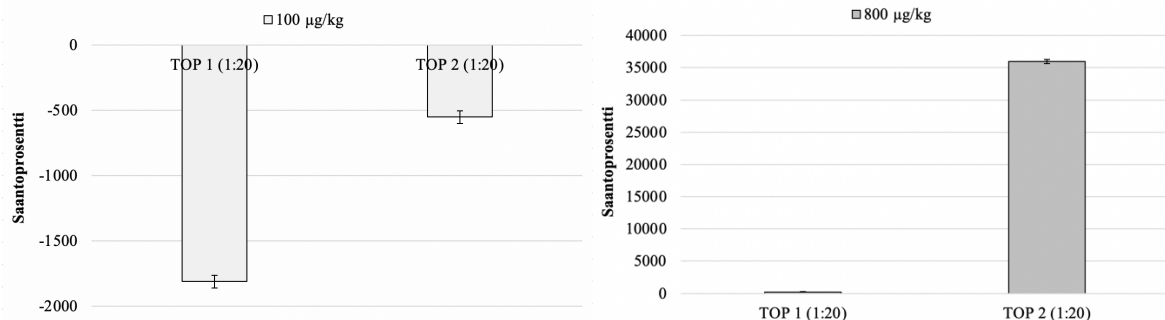


Kuva 56. Natriumin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta mäntyöljypikinäytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.



Kuva 57. Piin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta mäntyöljypikinäytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.

Kuva 58. Fosforin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta mäntyöljypikinäytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.



Kuva 59. Boorin saantoprosentti ja mittaustulosten suhteellinen keskihajonta mäntyöljypikinäytteissä spiikattuna kahdella eri pitoisuustasolla. Analyysimenetelmä NM 534 ja ajoliuos ksyleeni.

Mäntyöljypielle käytettiin laimennuskerrointa 20. Jälleen siis antimonin ja lyijyn 800 µg/kg pitoisuudet olivat ainoat, joissa spiikattu pitoisuus ylitti määritysrajan. Kyseiset tulokset

ovatkin hyvät. Myös muille alkuaineille, joita mäntyöljypiki itsessään sisältää vähemmän, saantoprosentit 800 µg/kg pitoisuudella olivat oikein hyviä (liitteet 64 ja 69).

Natriumilla, piillä ja fosforilla käytettiin laimennuskerrointa 300 ja spiikkaukset tehtiin pitoisuustasoilla 800 µg/kg ja 1800 µg/kg. Tulokset eivät ole lähellä haluttua. Kun laimennuskerroin on 300, pitoisuuden 800 µg/kg saamiseksi laimennuskertoimella kerrottuun tulokseen, mittapulloon lisättävä pitoisuus on vain 2,7 µg/kg. Vastaavasti pitoisuuden 800 µg/kg saamiseksi mittapulloon lisättävä pitoisuus on 6 µg/kg. Kun spiikkaamattomassa näytteessä esimerkiksi natriumtulosten keskihajonta näytteessä TOP 2 on noin 30 000 µg/kg, on täysin loogista, etteivät saantoprosentit ole lähelläkään sataa prosenttia.

#### **11.7.5 Mäntyöljyjen tulokset, ASTM D8110M**

Mäntyöljypiki ei liennut PremiSolviin, joten tarkasteltaessa menetelmää ASTM D8110M se liuotettiin A-Solviin. Näyte TOP 1 ei liennut myöskään A-Solviin, joten menetelmällä ASTM D8110M pystyttiin mittaamaan ainoastaan TOP 2. Sille tehtiin toistettavuuskokeet, joiden tulokset on ilmoitettu liitteessä 71. Myös A-Solviin liuotettuna natriumin, piin, kaliumin, piin ja raudan tulokset ylittivät kalibroitirajan, mutta laiteongelmien vuoksi mittaukset jäivät kesken eikä suurempia laimennuksia ehditty tehdä. Kaikki tulokset on siis ilmoitettu laimennuskertoimella 20. Menetelmän ASTM D8110M toimivuutta mäntyöljypielle oli tarkoitus testata myös saantokokein, mutta laiteongelmien vuoksi saantokokeita ei ehditty suorittaa. Koska mäntyöljypiki oli erittäin huonoa liukenemaan kerosiinipohjaisiin liuottimiin, suosittelisin analysoimaan sen ensisijaisesti ksyleeniin liuotettuna menetelmällä NM 534.

### **11.8 Analyysimenetelmien testaus ja validointi eri näytematriiseille:**

#### **Johtopäätökset**

Paras tarkkuus ja täsmällisyys tuloksissa saatiin näytteille, jotka olivat matriisiltaan eniten käytetyn liuottimen kaltaisia, ja jotka sisälsivät vähiten mitattavia alkuaineita. Tällaisia näytteitä olivat tuotteet -käsittelyryhmän näytteitä, joilla tarkan tuloksen saaminen onkin kaikkein tärkeintä.

Alkuaineille, joita näytteessä itsessään on hyvin suuria pitoisuuksia (esim. TOP 1, natriumia noin 230 000 µg/kg), tarkkojen spiikkaustulosten saaminen pitoisuustasolla µg/kg on mahdotonta. Analysoitaessa polttoaineiden raaka-aineita, tarkka pitoisuus ei kuitenkaan ole lainkaan oleellinen tieto. Tärkeää on tietää vain, mitä alkuaineita raaka-aine sisältää paljon, jotta tiedetään, mitä siitä on puhdistettava. Tarkka pitoisuus on oleellinen vasta valmiissa ja lähes valmiissa tuotteissa, joissa se täytyy saada määrätyn raja-arvon alapuolelle.

Suurimmalla osalla näytematriiseista ja alkuaineista spiikattaessa lopulliseen tulokseen 100 µg/kg, spiikattava määrä oli alkuaineelle määritettyä laitteen määritysrajaa pienempi. Voisi miettiä, oliko tuon pitoisuuden spiikkaaminen ja mittaaminen tällöin turhaa työtä. Eihän alle määritysrajaa olevaa pitoisuutta voida olettaakaan pystyttävän mittaamaan tarkasti. Myös tämän pitoisuuden tuloksissa oli kuitenkin havaittavissa näytematriisin homogeenisyyteen, puhtauteen ja liuottimen kaltaisuuteen korreloivaa vaihtelua. Mittaustulokset osoittavat myös hyvin sen, kuinka tärkeää määritysrajan määrittäminen ja huomioiminen mittaustuloksia tulkittaessa on.

Mittaustuloksissa esiintyy aina jonkin verran hajontaa ja epävarmuutta. Mitattaessa todella pieniä pitoisuuksia, pienikin kontaminaatio, epähomogeenisyys tai punnitus- tai pipetointivirhe aiheuttaa suhteellisesti suuren virheen tuloksessa. Käytettäessä ICP:tä ionisaation lähteenä myös plasman epästabiilius aiheuttaa massavääristymiä ja vaihtelua mittaustuloksissa<sup>101</sup>.

## 12 YHTEENVETO

Kokeellisessa työssä polttoainetuotteiden, niiden raaka-aineiden ja esikäsitellytuotteiden monialkuaineanalyysimenetelmiä (ASTM D8810 ja NM 534) saatiin kehitettyä merkittävästi. Ensimmäisessä osiossa kehitettiin pesuohjelmia menetelmille. ASTM D8110 -menetelmään saatiin huomattavaa kehitystä vaihtamalla ensimmäiseksi pesuliuokseksi etanolin ja käytössä olevan liuottimen seos ja pidentämällä huuhteluajoja. NM 534 ei parantunut testatuilla pesuliuosten tai -aikojen muutoksilla.

Toisessa osiossa testattiin menetelmän ASTM D8110 toimivuutta analysoitaessa bensiinejä, ja verrattiin sitä muihin Nesteellä käytössä oleviin analyysimenetelmiin. Testien perusteella todettiin, että menetelmää ASTM D8110 kannattaa käyttää jatkossakin bensiininäytteiden analyysiin. Tuloksien parantamiseksi näytteet voisi jatkossa analysoida käyttäen sumutuskammion lämpötilaa  $-5\text{ °C}$ , mikäli mahdollista.

Kolmannessa osassa menetelmät NM 534 ja ASTM D8110 validoitiin useille eri näytematriiseille, joiden joukossa oli valmiita polttoainetuotteita, erilaisia rasvoja ja mäntyöljypiki. Validoinnissa käytettiin aiemmin työssä parhaaksi todettuja pesuohjelmia ja mittausparametreja.

Useiden eri näytematriisien analysoiminen samanaikaisesti aiheuttaa haasteita ja vaihtelua tuloksiin. Suuria pitoisuuksia sisältävien näytteiden jälkeen olisi syytä analysoida muutamia nollanäytteitä ennen seuraavaa analyysinäytettä. Näytteiden tuloksia tarkastellessa tulee olla tarkkana, sillä joidenkin näytteiden havaittiin irrottavan edellisistä näytteistä jääneitä alkuainejäämiä laitteistosta. Tärkeää on myös huomioida laimennuskertoimen vaikutus määritysrajaan ja kontaminaation suuruuteen. Näytteen määritysraja on laitteen määritysraja kerrottuna laimennuskertoimella. Tämä työ osoitti määritysrajan merkityksen hyvin selkeästi: alle määritysrajan olevia tuloksia ei tule huomioida tarkkoina arvoina. Jos näytettä on laimennettu voimakkaasti, pienikin kontaminaatio kertautuu varsin suureksi. Tällöin tuloksista tehdään helposti virhetulkintoja etenkin, jos määritysrajaa ei huomioida.

Tulevaisuudessa mahdollisuuksia näytteen tai liuottimen haihtumisen ehkäisemiseen automaattisessa näytteensyöttäjässä ennen analyysia voitaisiin kehitellä. Voitaisiin pohtia esimerkiksi mahdollisuutta korkkisysteemiin, jossa näyte imettäisiin korkin läpi neulalla tai

automaattinen näytteensyöttäjä poistaisi korkin jotenkin. Myös sisäisenä standardina käytetyn alkuaineen optimointia ja vaikutusta tuloksiin, olisi mielenkiintoista tutkia tarkemmin. Yhden periaatteen mukaan sisäiseksi standardiksi tulisi valita alkuaine, jonka massaluku on mahdollisimman lähellä analyyttiä, mutta käytännössä tämä ei ilmeisesti aina olekaan paras ratkaisu.

## LÄHTEET

1. Bi, P.; Wang, J.; Zhang, Y.; Jiang, P.; Wu, X.; Liu, J.; Xue, H.; Wang, T. ja Li, Q. From lignin to cycloparaffins and aromatics: Directional synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass, *Bioresour. Technol.*, **2015**, *183*, 10–17.
2. Huber, G. W.; Iborra, S. ja Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4044–4098.
3. Yokoyama, S. The Asian biomass handbook, A guide for biomass production and utilization, The Japan Institute of Energy, Tokio, 2008.
4. McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.*, **2002**, *83*, ss. 37–46
5. Pienkos, P. T. ja Darzins, A. The promise and challenges of microalgal-derived biofuels, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **2009**, *3*, 431–440.
6. Caumette, G.; Lienemann, C-P.; Merdrignac, I.; Paucot, H.; Bouyssiere, B. ja Lobinski, R. Sensitivity improvement in ICP MS analysis of fuels and light petroleum matrices using a microflow nebulizer and heated spray chamber sample introduction, *Talanta*, **2009**, *15*, 1039–1043.
7. Bernabei, M.; Reda, R.; Galiero, G. ja Bocchinfuso, G. Determination of total and polycyclic aromatic hydrocarbons in aviation jet fuel, *J. Chromatogr. A.*, **2003**, *985*, 197–203.
8. Bettmer, J.; Heilmann, J.; Kutscher, D. J.; Sanz-Medel, A. ja Heumann, K. G. Direct  $\mu$ -flow injection isotope dilution ICP-MS for determination of heavy metals in oil samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, *402*, 269–275.



9. Ravindranath, N. H.; Lakshmi, C. S.; Manuvie, R. ja Balachandra, P. Biofuel production and implications for land use, food production and environment in India, *Energy Policy*, **2011**, *39*, 5737–5745.
10. Rodionova, M. V.; Poudyal, R. S.; Tiwari, I.; Voloshin, R. A.; Zharmukhamedov, S. K.; Nam, H. G.; Zayadan, B. K.; Bruce, B. D.; Hou, H. J. M ja Allakhverdiev, S. I. Biofuel production: Challenges and opportunities, *Int. J. Hydrog*, **2017**, *42*, 8450–8461.
11. Agusdinata, D. B.; Zhao, F.; Iilejeji, K. ja DeLaurentis, D. Life cycle assessment of potential biojet fuel production in the united states, *Environ. Sci. Technol*, **2011**, *45*, 9133–9143.
12. Biofuels sustainability criteria (EU)
13. López-Aparicio, S. ja Hak C. Evaluation of the use of bioethanol fuelled buses based on ambient air pollution screening and on-road measurements, *Sci. Total Environ.*, **2013**, *452–453*, 40–49.
14. Gaffney, J. S. ja Marley, N. A. The impacts of combustion emissions on air quality and climate – from coal to biofuels and beyond, *Atmos. Environ.*, **2009**, *43*, 23–36.
15. Scacchi, C. C. O.; González-García, S.; Caserini, S. ja Rigamonti, L. Greenhouse gas emissions and energy use of wheat grain-based bioethanol fuel blends, *Sci. Total Environ.*, **2010**, *408*, 5010–5018.
16. Helsingin Sanomat, A 10, 28.11.2020.
17. Nazli, Z. *Underutilized Spaces and Marginal Lands for Sustainable Land Use: A Multi-Scale Analysis*, Arizona State University, 2020, 1.
18. Rahmes, T.; Kinder, J.; Crenfeldt, G.; LeDuc, G; Abe, Y; McCall, M; Henry, T; Zombanakis, G; Lambert, D; Andac, M; Juenger, J; Reilly, K; Holmgren, J. ja Bozzano, A. Sustainable bio-derived synthetic paraffinic kerosene (Bio-SPK) jet fuel flights and

engine tests program results, *9th AIAA Aviation Technology, Integration, and Operations Conference (ATIO)*, **2009**.

19. Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.-D.; Jensen, P. A.; Knudsen K. G. ja Jensen A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A: General*, **2011**, *407*, 1–19.
20. Tang, Z; Zhang, Y. ja Guo, Q. Catalytic hydrocracking of pyrolytic lignin to liquid fuel in supercritical ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 2040–2046.
21. Aatola, H.; Larmi, M. ja Sarjovaara, T.; Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO<sub>x</sub>, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine, *SAE Int. J. Engines*, **2008**, *1*, 1251–1262.
22. Gray, K. A.; Zhao, L. ja Emptage, M. Bioethanol, *Curr opin chem boil*, **2006**, *10*, 141–146.
23. Gírio, F. M.; Fonseca, C.; Carvalheiro, F.; Duarte, L. C.; Marques, S. ja Bogel-Lukasik R. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review, *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*, 4775–4800.
24. Wooley R.; Ruth, M.; Classner, D. ja Sheehan, J. Process design and costing of bioethanol technology: a tool for determining the status and direction of research and development, *Biotechnol. Prog.*, **2008**, *15*, 794–803.
25. Vancov, T.; Schneider, R. C. S.; Palmer, J.; McIntosh, S. ja Stuetz, R. Potential use of feedlot cattle manure for bioethanol production, *Bioresour. Technol.*, **2015**, *183*, 120–128.
26. Fuels Institute, Biomass-based diesel, A market and performance analysis, 2020.
27. Marchetti, J.M. ja Fang, Z. *Biodiesel: Blends, Properties and Applications*, Nova Science Publishers, Happaage, New York, 2011, ss. 70

28. Meher, L. C.; Vidya Sagar, D. ja Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2006**, *10*, 248–268.
29. Chisti, Y. Biodiesel from microalgae, *Biotechnol. Adv.*, **2007**, *25*, 294–306.
30. Tasić, I.; Mičić, R.; Tomić, M.; Aleksić, A. ja Simikić, M. Storing, distribution and blending of biodiesel, *CIGR Journal*, **2020**, *22*, 105–111.
31. Kerschbaum, S. ja Rinke, G., Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, *Fuel*, **2004**, *83*, 287–291.
32. Huber, G. W.; O'Connor, P. ja Corma, A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2007**, *329*, 120–129.
33. Demirbas, A. Converting biomass derived synthetic gas to fuels via Fisher-Tropsch synthesis, *Energy Sources*, **2007**, *29*, 1507–1512.
34. Tijimensen, M. J. A.; Faaij, A. P. C.; Hamelinck, C. N. ja Hardeveld, M. R. M. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification, *Biomass Bioenergy*, **2002**, *23*, 129–152.
35. Robota, H. J.; Alger, J. C. ja Shafer, L. Converting Algal Triglycerides to Diesel and HEFA Jet Fuel Fractions, *Energ Fuel*, **2013**, *27*, 985–996.
36. Cheng, F. ja Brewer, C. E. Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2017**, *72*, 673–722.
37. Wyman C. E., *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, Wiley, Chichester, United Kindom, 2013
38. Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J., Jr.; Hallet, J.P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L., Mielenz, J. R.,

- Murphy, R.; Templer, R. ja Tschaplinski, T. The path forward for biofuels and biomaterials, *Science*, **2006**, *311*, ss. 484–489. DOI: 10.1126/science.1114736
39. Christakopoulos, P.; Macris, B. J. ja Kekos, D. Direct fermentation of cellulose to ethanol by *Fusarium oxysporum*, *Enzyme Microb. Technol.*, **1989**, *11*, 236–239.
40. Van Heiningen A. Converting a Kraft Pulp Mill into an Integrated Forest Biorefinery, *Pulp Pap. Canada*, **2006**, *107*, 38–43. Richmond, A. ja Qiang, H. *Handbook of microalgal culture applied phycology and biotechnology*, 2. painos, Wiley-Blackwell, Chichester, Iso-Britannia.
41. Huang, H-J.; Ramaswamy, S.; Al-Dajani, W. W. ja Tschirner, U. Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study, *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*, 624–631.
42. Suib, S. L. *New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion*, Elsevier, 2013, ss.173–208
43. Kabir, M. M.; Wang, H.; Lau, K. T. ja Cardona, F. Effects of chemical treatments on hemp fibre structure, *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *276*, 13–23
44. Gallina, G.; Alfageme, E. R.; Biasi, P. ja Carcía-Serna, J. Hydrothermal extraction of hemicellulose: from lab to pilot scale, *Bioresour. Technol.*, **2018**, *247*, 980–991.
45. Martin-Sampedro, R.; Eugenio, M. E.; Moreno, J. A.; Revilla, E. ja Villar, J. C. Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment, *Bioresour. Technol.*, **2014**, *153*, 236–244.
46. Brienzo, M.; Siquera, A.F. ja Milagres, A. M. F. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction, *Biochem. Eng. J.*, **2009**, *46*, 199–204.

47. Deng, H.; Lin, L. ja Liu, S. Catalysis of Cu-doped Co-based perovskite-type oxide in wet oxidation of lignin to produce aromatic aldehydes, *Energ Fuel*, **2010**, *24*, 4797–4802.
48. Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L. ja Weckhysen, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals, *Chem. Rev.* *110*, **2010**, *6*, 3552–3599.
49. Zhicheng, J.; Ting, H.; Jianmei, L. ja Changwei, H. Selective conversion of lignin in corncob residue to monophenols with high yield and selectivity, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 4257–4265.
50. Balakshin, M., Y.; Berlin, A.; Dellicolli, H. T.; Adam, C.; Grunert, N. J.; Gutman, V. M.; Ortiz, D. ja Pye, E. K. Derivatives of native lignin, *US Pat*, 8,445,562, 21.3.2013.
51. Ashutosh, A.; Masud, R. ja Jeong-Hung, P., Advancement in technologies for the depolymerisation of lignin, *Fuel Process. Technol.*, **2018**, *181*, 115–132.
52. Huang, S.; Mahmood, N.; Tymchyshyn, M.; Yuan, Z. ja Xu, C. Reductive depolymerization of kraft lignin for chemicals and fuels using formic acid as an in-situ hydrogen source, *Bioresour. Technol.*, **2014**, *171*, 95–102.
53. Wang, H.; Ruan, H.; Pei, H.; Wang, H.; Chen, X.; Tucker, M. P.; Cort, J. R. ja Yang, B. Biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons via aqueous phase hydrodeoxygenation, *Green Chem.*, **2017**, *17*, 5131–5135.
54. Pramanik, K. Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine, *Renew. Energy*, **2003**, *28*, 239–248.
55. Wang, Z.; Feser, J. S.; Lei, T. ja Gupta, A. K. Performance and emissions of camelina oil derived jet fuel blends under distributed combustion condition, *Fuel*, **2020**, *271*, 117685.

56. Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S. ja Muraleedharan, C. Characterization and effect of using rubber seed oil as fuel in the compression ignition engines, *Renew. Energy*, **2005**, *30*, 795–803.
57. Kuan, C. Y.; Neng, M. L. M. Y.; Chan, Y.-B.; Sim, Y.-L.; Strothers, J. ja Pratt, L. M. Thermal transformation of palm waste to high-quality hydrocarbon fuel, *Fuels*, **2020**, *1*, 2–14.
58. Simon, B. What are the most significant aspects of supporting the circular economy in the plastic industry? *Resour Conserv Recycl*, **2019**, *141*, 299–300.
59. Ndiaye, M.; Arhaliass, A.; Legrand, J., Roelens, G. ja Kerihuel, A. Reuse of waste animal fat in biodiesel: Biorefining heavily degraded contaminant-rich waste animal fat and formulation as diesel fuel additive, *Renew. Energy*, **2020**, *145*, 1073–1079.
60. Phanisankar, B. S. S.; Rao, N. V. ja Manikata, J. E. Conversion of waste plastic to fuel products, *Mater. Today*, **2020**, available online.
61. Antonopoulou, G.; Alexandropoulou, M.; Ntaikou, I. ja Lyberatos, G. From waste to fuel: Energy recovery from household food waste via its bioconversion to energy carriers based on microbiological processes, *Sci. Total Environ.*, **2020**, *732*, 139230.
62. Li, Y.; Horsman, M.; Wu, N.; Lan, C. Q. ja Dubois-Calero, N. Biofuels from microalgae, *Biotechnol. Prog.*, **2008**, *24*, 815–820.
63. Moody, J. W.; McGinty, C. M. ja Quinn, J. C. Global evaluation of biofuel potential from microalgae, *Proc. Nati. Acad. Sci. U.S.A.*, **2014**, *111*, 8691–8696.
64. Halim, R.; Gladman, B.; Danquah, M. K. ja Webley, P. A. Oil extraction from microalgae for biodiesel production, *Bioresour. Technol.*, **2011**, *102*, 178–185.
65. Richmond, A. ja Qiang, H. Handbook of microalgal culture applied phycology and biotechnology, 2. painos, Wiley-Blackwell, Chichester, Iso-Britannia.

66. Molina, E.; Fernández, J.; Acién, F. G. ja Chisti Y. Tubular photobioreaktor design for algal cultures, *J. Biotechnol.*, **2001**, *92*, 113–131.
67. Cooney, M. J.; Young, G. ja Pate, R. Bio-oil from photosynthetic microalgae: case study, *Bioresour. Technol.*, **2011**, *102*, 166–177.
68. Miao, X.; Wu, Q. ja Yang C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2004**, *71*, 855–863.
69. Belarbi, E.H.; Molina, E. ja Chisti Y. A process for high and scalable recovery of high purity eicosapentaenoic acid esters from microalgae and fish oil, *enzyme Microb. Technol.*, **2000**, *26*, 516–529.
70. Umdu, E. S.; Tuncer, M. ja Seker, E. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CaO ja MgO catalysts, *Bioresour. Technol.*, **2009**, *100*, 2828–2831.
71. Miao, X. ja Wu, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil, *Bioresour. Technol.*, **2006**, *97*, 841–846.
72. Conner, A. H.; Nagaoka, M.; Rowe, J. W. ja Perlman, D. Microbial conversion of tall oil sterols to C<sub>19</sub> Steroids, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1976**, *32*, 310–311.
73. Holmbom, B. ja Erä, V. Composition of tall oil pitch, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1978**, *55*, 342–344.
74. Aryan, V. ja Kraft A. The crude tall oil value chain: Global availability and the influence of regional energy policies, *J. Clean. Prod*, **2020**, Available online.
75. Saviainen, J.; Rintola, M. ja Saarenko, T. Method of utilizing tallo oil pitch, *US Pat.*, 9,624,422, 18.4.2017.
76. Olesik, J., W. Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 12A–21A.

77. Thomas, R. *Practical Guide to ICP-MS, A Tutorial for beginners*, 3. páanos, CRC Press, Boca Raton, Florida USA, 2013.
78. Miller-Ihli, N. J. Solids analysis by GFAAS, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 964A–968A.
79. Agilent 8900 Series ICP-MS Techniques and Operation- 4 Day, ICPMS-8900-2100c, Volume 1, Student Manual
80. Lisý, M.; Lisá, H.; Jecha, D.; Baláš, M. ja Križan, P. Characteristic properties of alternative biomass fuels, *Energies*, **2020**, *13*, 1448.
81. Borzéli, J.; Knapp, G.; Halmos, P. ja Bartha, L. Sample preparation procedure for the determination of sulphur and trace metals in oil products by the ICP with a minitorch using emulsions, *Microchim. Acta*, **1992**, *108*, 157–161.
82. García, M.; Aguirre, M. Á. Ja Canals, A. A new multinebulizer for spectrochemical analysis: wear metal determination in used lubricating oils by on-line standard dilution analysis (SDA) using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), *J. Anal. At. Spectrom*, **2020**, *35*, 265–272.
83. ASTM International, ASTM D8110–17, Standard test method for elemental analysis of distillate products by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *West Conshohocken, PA*, **2017**.
84. Kahen, K.; Strubinger, A.; Chirinos, J. R. ja Montaser, A. Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2003**, *58*, 397–413.
85. Heilmann, J.; Boulyga, S. F. ja Heumann, K. G. Development of an isotope dilution laser ablation ICP-MS method for multi-element determination in crude and fuel oil samples, *J. Anal. At. Spectrom*, **2009**, *24*, 385–390.



86. Madsen, A. D.; Goessler, W.; Pedersen, S. ja Francesconi, K. A. Characterization of an algal extract by HPLC-ICP-MS and LC-electrospray MS for use in arsenosugar speciation studies, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, *15*, 657–662.
87. Saint’Pierre, T. D.; Tormen, L., Frescura, V. L. A. ja Curtius, A. J. The direct analysis of fuel ethanol by ICP-MS using a flow injection system coupled to an ultrasonic nebulizer for sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**, *21*, 1340–1344.
88. Olson, K. W.; Haas, W. J.; Fassel, V. A. Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 632–637.
89. Vanhaecke, F.; Vanhoe, H. ja Vandecasteele, C. The use of internal standards in ICP-MS, *Talanta*, **1992**, *39*, 737–742. (Abstract)
90. Bressy, F. C.; Brito, G. B.; Barbosa, I. S.; Teixeira, L. S. G. ja Korn, M. G. A. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion, *Microchem. J.* **2013**, *109*, 145–149.
91. Castro, J. T.; Santos, E. C.; Santos, W. P. C.; Costa, L. M.; Korn, M.; Nóbrega, J. A. ja Korn, M. C. A. A critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta*, **2009**, *78*, 1378–1382.
92. Yang, H.; Ring, Z.; Briker, Y.; McLean, N.; Friesen, W. ja Fairbridge, C. Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC–MS, *Fuel*, **2002**, *81*, 65–74.
93. Bamgboye, A. I. ja Hansen, A. C. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition, *Int. Agrophysics*, **2008**, *22*, 21-29

94. Pasadakis, N.; Gaganis, V. ja Foteinopoulos, C. Octane number prediction for gasoline blends, *Fuel Process. Technol.*, **2006**, *87*, 505–509.
95. Anderson, J. E.; DiCicco, D. M.; Ginder, J. M.; Kramer, U.; Leone, T. G.; Raney-Pablo, H. E. ja Wallington, T. J. High octane number ethanol–gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States. *Fuel*, **2012**, *97*, 585–594.
96. Helsingin Sanomat B12, 16.1.2021.
97. Kracklauer, J. J. Ferrocene injection system, *US Pat.*, 5,235,936, 17.8.1993.
98. Jin, L. Research on gasoline antiknock additive affect to vehicle, *Adv Mat Res*, **2012**, *588–58*, 173–177.
99. Chainet, F.; Le Meur, L.; Lienemann, C-P.; Ponthus, J.; Courtiade, M. ja Donard, O. F. X. Characterization of silicon species issued from PDMS degradation under thermal cracking of hydrocarbons: Part 1 – Gas samples analysis by gas chromatography-time of flight mass spectrometry, *Fuel*, **2013**, *111*, 519–527.
100. Chainet, F.; Lienemann, C-P.; Ponthus, J.; Pécheysn, C.: Castro, J. ja Tessier, E.; Donard, O. F. X. Toward silicon speciation in light petroleum products using gas chromatography coupled plasma mass spectrometry equipped with a dynamic reaction cell, *Spectrochim acta b*, **2014**, *97*, 49–56.
101. Andrén, H.; Rodushkin, I.; Stenberg, A.; Malinovsky, D. ja Baxter, D. B. Sources of mass bias and isotope ratio variation in multicollector ICP-MS: optimization of instrumental parameters based on experimental observations, *J. Anal. At. Spectrom*, **2004**, *19*, 1217–1224.
102. Aggarwal, J. K.; Sheppard, D.; Mezger, K. ja Pernicka, E. Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand, *Chem. Geol*, **2003**, *199*, 331–342.



## **LITTEET**

Määrittäysrajat laitteelle ja tutkituille näytematriiseille, kun liuottimena käytettiin ksyleeniä

NM 534, Ksyleeni	Määrittäysraja (n=32)				Mittaus- alueen yläraja
	Laite	Rasva, (homogeeninen)	Rasva, (heterogeeninen)	TOP	
LK*	-	20	40	20	-
Alkuaine	(µg/l)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/l)
Litium	4.61	92.13	184.25	92.13	100
Boori	1777.90	35558.03	71116.06	35558.03	1000
Natrium	952.47	19049.35	38098.70	19049.35	1000
Magnesium	48.90	978.02	1956.03	978.02	1000
Alumiini	33.96	679.16	1358.32	679.16	1000
Pii	66.00	1319.94	2639.87	1319.94	1000
Fosfori	79.09	1581.86	3163.71	1581.86	1000
Kalium	241.08	4821.63	9643.26	4821.63	1000
Kalsium	58.81	1176.15	2352.30	1176.15	1000
Titaani	138.21	2764.25	5528.51	2764.25	1000
Vanadiini	0.30	6.07	12.13	6.07	1000
Kromi	1.48	29.62	59.24	29.62	1000
Mangaani	17.46	349.13	698.26	349.13	1000
Rauta	3.28	65.55	131.10	65.55	100
Koboltti	0.00	0.00	0.00	0.00	1000
Nikkeli	10.73	214.61	429.22	214.61	1000
Kupari	24.87	497.46	994.91	497.46	1000
Sinkki	27.79	555.79	1111.58	555.79	1000
Arseeni	0.55	10.95	21.90	10.95	100
Strontium	4.22	84.36	168.71	84.36	100
Molybdeeni	0.17	3.35	6.70	3.35	1000
Palladium	0.44	8.71	17.42	8.71	100
Kadmium	33.24	664.83	1329.67	664.83	1000
Tina	1.65	33.06	66.11	33.06	1000
Antimoni	0.52	10.36	20.72	10.36	1000
Barium	15.67	313.32	626.64	313.32	1000
Cerium	1.18	23.53	47.05	23.53	100
Volframi	0.15	3.05	6.11	3.05	100
Platina	0.10	1.93	3.86	1.93	100
Lyijy	17.57	351.43	702.87	351.43	1000

LK=laimennuskerroin

Määrittämissrajat laitteelle ja tutkituille näytematriiseille, kun liuottimena käytettiin PremiSolvia

ASTM D8810, PremiSolv	Määrittämissraja (n=30)							Mittaus- alueen yläraja
	Laite	Bensiini	Uusiutuva Lento- polttoaine	Fossiilinen Lento- polttoaine	Rasva, (homo- geeninen)	Rasva, (hetero- geeninen)	Uusi- tuva Diesel	
LK*	-	20	8	4	20	40	5	-
Alkuaine	(µg/l)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/l)
Litium	0.04	0.81	0.32	0.16	0.81	1.62	0.20	100
Boori	142.56	2851.18	1140.47	570.24	2851.18	5702.36	712.79	1000
Natrium	542.88	10857.53	4343.01	2171.51	10857.53	21715.06	2714.38	1000
Magnesium	14.81	296.18	118.47	59.24	296.18	592.35	74.04	1000
Alumiini	5.16	103.12	41.25	20.62	103.12	206.24	25.78	1000
Pii	541.34	10826.81	4330.72	2165.36	10826.81	21653.62	2706.70	1000
Fosfori	116.25	2325.01	930.01	465.00	2325.01	4650.03	581.25	1000
Kalium	67.22	1344.40	537.76	268.88	1344.40	2688.80	336.10	1000
Kalsium	76.18	1523.69	609.48	304.74	1523.69	3047.38	380.92	1000
Titaani	16.59	331.71	132.69	66.34	331.71	663.43	82.93	1000
Vanadiini	3.48	69.61	27.84	13.92	69.61	139.22	17.40	1000
Kromi	1.18	23.64	9.45	4.73	23.64	47.27	5.91	1000
Mangaani	123.67	2473.36	989.34	494.67	2473.36	4946.71	618.34	1000
Rauta	91.93	1838.55	735.42	367.71	1838.55	3677.10	459.64	100
Koboltti	0.41	8.12	3.25	1.62	8.12	16.23	2.03	1000
Nikkeli	2.89	57.87	23.15	11.57	57.87	115.73	14.47	1000
Kupari	1.49	29.76	11.90	5.95	29.76	59.51	7.44	1000
Sinkki	37.44	748.80	299.52	149.76	748.80	1497.60	187.20	1000
Arseeni	0.51	10.20	4.08	2.04	10.20	20.39	2.55	100
Strontium	12.97	259.39	103.76	51.88	259.39	518.79	64.85	100
Molybdeeni	6.49	129.75	51.90	25.95	129.75	259.50	32.44	1000
Palladium	0.60	12.03	4.81	2.41	12.03	24.06	3.01	100
Kadmium	5.45	109.05	43.62	21.81	109.05	218.10	27.26	1000
Tina	5.11	102.19	40.87	20.44	102.19	204.37	25.55	1000
Antimoni	3.49	69.72	27.89	13.94	69.72	139.44	17.43	1000
Barium	11.20	224.10	89.64	44.82	224.10	448.19	56.02	1000
Cerium	0.52	10.47	4.19	2.09	10.47	20.95	2.62	100
Volframi	3.67	73.39	29.35	14.68	73.39	146.77	18.35	100
Platina	0.03	0.69	0.28	0.14	0.69	1.39	0.17	100
Lyijy	12.93	258.59	103.43	51.72	258.59	517.17	64.65	1000

\*LK=laimennuskerroin

Määrittäysrajat laitteelle ja tutkituille näytematriiseille, kun liuottimena käytettiin A-Solvia

ASTM D8810M, A-Solv	Määrittäysraja (n=21)		Mittaus- alueen yläraja
	Laite	TOP	
LK*	-	20	-
Alkuaine	(µg/l)	(µg/kg)	(µg/l)
Litium	4.56	91.26	100
Boori	83.00	1659.92	1000
Natrium	233.42	4668.42	1000
Magnesium	16.50	329.95	1000
Alumiini	24.68	493.69	1000
Pii	198.77	3975.43	1000
Fosfori	346.09	6921.79	1000
Kalium	246.13	4922.70	1000
Kalsium	39.89	797.83	1000
Titaani	43.52	870.46	1000
Vanadiini	32.54	650.89	1000
Kromi	17.89	357.75	1000
Mangaani	32.19	643.88	1000
Rauta	31.18	623.51	100
Koboltti	0.66	13.11	1000
Nikkeli	7.50	149.92	1000
Kupari	8.32	166.37	1000
Sinkki	4.83	96.56	1000
Arseeni	0.58	11.59	100
Strontium	0.65	13.00	100
Molybdeeni	48.89	977.84	1000
Palladium	1.58	31.54	100
Kadmium	24.38	487.62	1000
Tina	16.14	322.75	1000
Antimoni	20.33	406.65	1000
Barium	15.00	299.90	1000
Cerium	2.08	41.66	100
Volframi	1.18	23.65	100
Platina	0.51	10.18	100
Lyijy	26.51	530.23	1000

LK=laimennuskerroin

Käytetyt kaasumoodit.

Kaasumoodi	Selitys
Nogas	Ei reaktiokaasua käytössä.
He	Reaktiokaasuna helium.
HEHe	Reaktiokaasuna helium, korkeampi jännite.
H <sub>2</sub>	Reaktiokaasuna vety.

Alkuaineiden mittauksessa käytetyt massaluvut ja kaasumoodit

Alkuaine	Käytetyt massaluvut	Käytetyt kaasumoodit
Litium	7	Nogas
Boori	10, 11	Nogas(10), Nogas(11), He(10), H <sub>2</sub> (10)*
Natrium	23	Nogas, He, HEHe
Magnesium	24	H <sub>2</sub>
Alumiini	27	HEHe
Pii	28	H <sub>2</sub>
Fosfori	31	HEHe
Kalium	39	HEHe, H <sub>2</sub>
Kalsium	40	H <sub>2</sub>
Titaani	47	H <sub>2</sub>
Vanadiini	51	HEHe
Kromi	52	HEHe
Mangaani	55	HEHe
Rauta	56	He
Koboltti	59	He, H <sub>2</sub>
Nikkeli	60	HEHe
Kupari	63	HEHe
Sinkki	66	H <sub>2</sub>
Arseeni	75	He, HEHe, H <sub>2</sub>
Strontium	88	H <sub>2</sub>
Molybdeeni	95	HEHe
Palladium	105	He
Kadmium	114	Nogas
Tina	118	Nogas, HEHe
Antimoni	121	HEHe, H <sub>2</sub>
Barium	137	Nogas
Cerium	140	He, HEHe, H <sub>2</sub>
Volframi	182	Nogas, HEHe
Platina	195	Nogas
Lyijy	207, 208, 209	Nogas

\*Suluissa massaluku, jonka mittaamisessa kyseistä kaasumoodia käytettiin.



Ksyleenipohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten keskiarvona (n=20), teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		QC 50 + 5					
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite- pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	r%
Litium	3.42	5	68	1.62	47	4.79	140
Boori	28.80	50	58	30.60	109	90.43	323
Natrium	33.38	50	67	17.12	51	50.61	152
Magnesium	47.94	50	96	2.14	4	6.32	13
Alumiini	41.33	50	83	1.87	5	5.52	13
Pii	49.28	50	99	13.51	27	39.92	81
Fosfori	52.78	50	106	3.93	7	11.62	22
Kalium	24.17	50	48	12.48	52	36.88	153
Kalsium	49.55	50	99	2.84	6	8.40	17
Titaani	49.36	50	99	6.07	12	17.93	36
Vanadiini	45.64	50	91	2.67	6	7.90	17
Kromi	50.81	50	102	2.00	4	5.92	12
Mangaani	50.44	50	101	0.87	2	2.58	5
Rauta	47.27	50	95	1.86	4	5.49	12
Koboltti	4.75	5	95	0.14	3	0.42	9
Nikkeli	47.18	50	94	1.60	3	4.74	10
Kupari	47.07	50	94	1.65	4	4.87	10
Sinkki	49.76	50	100	0.96	2	2.83	6
Arseeni	5.27	5	105	0.24	4	0.69	13
Strontium	4.99	5	100	0.19	4	0.57	11
Molybdeeni	46.77	50	94	1.83	4	5.42	12
Palladium	5.48	5	110	0.14	3	0.42	8
Kadmium	47.21	50	94	1.55	3	4.58	10
Tina	51.00	50	102	1.01	2	2.98	6
Antimoni	51.84	50	104	1.42	3	4.21	8
Barium	46.69	50	93	2.46	5	7.29	16
Cerium	4.71	5	94	0.18	4	0.52	11
Volframi	5.14	5	103	0.32	6	0.95	18
Platina	5.29	5	106	0.31	6	0.91	17
Lyijy	47.39	50	95	4.17	9	12.32	26

Ksyleenipohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten (n=23) keskiarvona, teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		QC 100 + 10					
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite- pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	r%
Litium	8.45	10	84	1.22	14	3.58	42
Boori	73.73	100	74	45.44	63	133.02	184
Natrium	75.02	100	75	18.37	24	53.78	72
Magnesium	97.84	100	98	3.64	4	10.66	11
Alumiini	86.31	100	86	4.12	5	12.06	14
Pii	101.31	100	101	15.08	15	44.16	44
Fosfori	98.86	100	99	6.34	6	18.55	19
Kalium	62.07	100	62	17.70	29	51.82	84
Kalsium	97.39	100	97	4.09	4	11.97	12
Titaani	98.04	100	98	5.86	6	17.16	18
Vanadiini	98.81	100	99	2.48	3	7.26	7
Kromi	99.27	100	99	2.84	3	8.32	8
Mangaani	101.63	100	102	1.25	1	3.67	4
Rauta	96.28	100	96	2.73	3	7.99	8
Koboltti	9.76	10	98	0.17	2	0.49	5
Nikkeli	96.39	101	96	2.53	3	7.40	8
Kupari	93.51	101	94	2.74	3	8.02	9
Sinkki	100.62	101	101	1.30	1	3.79	4
Arseeni	10.22	10	102	0.36	4	1.07	10
Strontium	10.21	10	102	0.39	4	1.16	11
Molybdeeni	98.02	100	98	1.55	2	4.53	5
Palladium	10.74	10	107	0.30	3	0.88	8
Kadmium	96.14	100	96	2.38	2	6.98	7
Tina	99.01	100	99	2.08	2	6.10	6
Antimoni	101.89	100	102	3.03	3	8.86	9
Barium	96.09	100	96	3.48	4	10.19	11
Cerium	9.34	10	93	0.32	3	0.93	10
Volframi	10.11	10	101	0.64	6	1.88	19
Platina	10.41	10	104	0.60	6	1.77	17
Lyijy	96.08	100	96	7.92	8	23.17	24

Ksyleenipohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten (n=23) keskiarvona, teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

	NM 534, Ksyleeni		QC 600 + 60				
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite- pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	r%
Litium	62.60	60	104	2.19	4	6.42	10
Boori	1621.50	600	270	391.10	24	1144.91	71
Natrium	552.73	600	92	46.42	8	135.90	25
Magnesium	611.46	600	102	24.79	4	72.58	12
Alumiini	602.42	600	100	12.05	2	35.28	6
Pii	610.29	600	102	44.16	7	129.29	21
Fosfori	590.17	600	98	34.36	6	100.58	17
Kalium	553.90	600	92	80.12	14	234.55	42
Kalsium	587.52	600	98	28.76	5	84.19	14
Titaani	600.08	600	100	17.12	3	50.11	8
Vanadiini	612.28	600	102	15.40	3	45.09	7
Kromi	601.82	600	100	15.69	3	45.94	8
Mangaani	616.35	600	103	10.90	2	31.89	5
Rauta	579.72	600	97	11.92	2	34.89	6
Koboltti	61.21	60	102	1.24	2	3.64	6
Nikkeli	588.45	600	98	19.10	3	55.92	10
Kupari	569.47	600	95	19.30	3	56.49	10
Sinkki	609.55	600	102	6.69	1	19.58	3
Arseeni	61.54	60	103	2.16	3	6.31	10
Strontium	62.66	60	104	2.08	3	6.09	10
Molybdeeni	594.92	600	99	9.41	2	27.55	5
Palladium	64.95	60	108	1.89	3	5.54	9
Kadmium	602.85	600	100	11.00	2	32.20	5
Tina	594.66	600	99	11.65	2	34.11	6
Antimoni	597.56	600	100	10.70	2	31.32	5
Barium	597.93	600	100	21.93	4	64.20	11
Cerium	56.56	60	94	1.59	3	4.66	8
Volframi	61.21	60	102	3.57	6	10.45	17
Platina	63.53	60	106	3.29	5	9.63	15
Lyijy	595.69	600	99	43.64	7	127.75	21

PremiSolv-pohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten (n=32) keskiarvona, teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv		QC 50 + 5					
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite- pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	r%
Litium	4.80	5	96	0.51	11	1.48	31
Boori	25.12	50	50	15.97	64	46.09	185
Natrium	48.79	50	98	4.28	9	12.35	25
Magnesium	48.25	50	96	2.11	4	6.08	13
Alumiini	49.98	50	100	1.68	3	4.83	10
Pii	57.26	50	115	8.02	14	23.15	40
Fosfori	47.68	50	95	4.09	9	11.80	25
Kalium	46.84	50	94	2.97	6	8.58	18
Kalsium	48.91	50	98	1.87	4	5.38	11
Titaani	50.69	50	101	2.75	5	7.92	16
Vanadiini	50.90	50	102	1.82	4	5.25	10
Kromi	51.59	50	103	1.76	3	5.08	10
Mangaani	51.62	50	103	0.69	1	2.00	4
Rauta	47.89	50	96	2.35	5	6.78	14
Koboltti	4.98	5	100	0.17	3	0.48	10
Nikkeli	48.97	50	98	1.98	4	5.71	12
Kupari	48.45	50	97	2.35	5	6.79	14
Sinkki	49.47	50	99	1.54	3	4.45	9
Arseeni	6.15	5	123	1.34	22	3.86	63
Strontium	4.84	5	97	0.26	5	0.76	16
Molybdeeni	50.57	50	101	1.85	4	5.34	11
Palladium	5.72	5	114	0.13	2	0.39	7
Kadmium	48.42	50	97	1.21	2	3.49	7
Tina	52.28	50	105	1.24	2	3.59	7
Antimoni	51.64	50	103	1.42	3	4.10	8
Barium	47.89	50	96	2.66	6	7.67	16
Cerium	4.98	5	100	0.19	4	0.55	11
Volframi	5.14	5	103	0.15	3	0.43	8
Platina	4.91	5	98	0.11	2	0.32	7
Lyijy	49.40	50	99	1.32	3	3.82	8

PremiSolv-pohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten (n=32) keskiarvona, teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv		QC 100 + 10					
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite- pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	r%
Litium	9.92	10	99	0.84	8	2.41	24
Boori	111.51	100	112	44.92	40	129.60	115
Natrium	94.64	100	95	4.33	5	12.48	13
Magnesium	96.38	100	96	4.88	5	14.09	15
Alumiini	99.13	100	99	2.41	2	6.94	7
Pii	104.99	100	105	9.29	9	26.81	26
Fosfori	93.95	100	94	7.31	8	21.10	22
Kalium	96.48	100	96	4.22	4	12.19	13
Kalsium	95.82	100	96	3.97	4	11.45	12
Titaani	99.05	100	99	5.19	5	14.96	15
Vanadiini	101.36	100	101	3.05	3	8.78	9
Kromi	100.46	100	100	3.40	3	9.80	10
Mangaani	101.85	100	102	1.68	2	4.84	5
Rauta	94.89	100	95	3.83	4	11.04	12
Koboltti	9.82	10	98	0.25	3	0.73	7
Nikkeli	96.64	101	97	3.91	4	11.28	12
Kupari	94.65	101	95	4.52	5	13.04	14
Sinkki	98.03	101	98	3.44	4	9.92	10
Arseeni	12.31	10	123	2.90	24	8.37	68
Strontium	9.35	10	93	0.56	6	1.60	17
Molybdeeni	99.69	100	100	2.77	3	7.98	8
Palladium	11.09	10	111	0.28	3	0.81	7
Kadmium	96.12	100	96	2.56	3	7.38	8
Tina	103.41	100	103	2.07	2	5.98	6
Antimoni	101.53	100	102	2.30	2	6.65	7
Barium	97.08	100	97	2.43	3	7.01	7
Cerium	9.78	10	98	0.41	4	1.17	12
Volframi	10.06	10	101	0.31	3	0.91	9
Platina	9.77	10	98	0.28	3	0.80	8
Lyijy	98.15	100	98	2.53	3	7.31	7

PremiSolv-pohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten (n=32) keskiarvona, teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv		QC 600 + 60					
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite- pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	r%
Litium	61.54	60	103	3.25	5	9.37	15
Boori	1413.34	600	236	456.94	32	1318.27	93
Natrium	572.37	600	95	31.10	5	89.73	16
Magnesium	594.25	600	99	28.40	5	81.92	14
Alumiini	599.91	600	100	16.22	3	46.81	8
Pii	594.71	600	99	37.00	6	106.75	18
Fosfori	569.99	600	95	31.01	5	89.47	16
Kalium	601.69	600	100	18.65	3	53.79	9
Kalsium	579.69	600	97	29.00	5	83.67	14
Titaani	598.29	600	100	25.00	4	72.13	12
Vanadiini	611.79	600	102	19.76	3	57.00	9
Kromi	603.05	600	101	20.66	3	59.61	10
Mangaani	617.63	600	103	13.64	2	39.34	6
Rauta	575.42	600	96	16.95	3	48.90	8
Koboltti	60.18	60	10	1.84	3	5.30	9
Nikkeli	586.37	600	98	26.40	5	76.15	13
Kupari	576.30	600	96	22.28	4	64.29	11
Sinkki	595.64	600	99	19.70	3	56.84	10
Arseeni	71.91	60	120	15.73	22	45.39	63
Strontium	56.62	60	94	4.14	7	11.95	21
Molybdeeni	595.78	600	99	19.79	3	57.11	10
Palladium	66.37	60	111	1.65	2	4.76	7
Kadmium	594.82	600	99	11.13	2	32.10	5
Tina	631.22	600	105	15.98	3	46.11	7
Antimoni	612.31	600	102	16.27	3	46.93	8
Barium	598.39	600	100	12.96	2	37.39	6
Cerium	57.89	60	96	2.04	4	5.89	10
Volframi	59.72	60	100	1.98	3	5.70	10
Platina	61.87	60	103	1.71	3	4.94	8
Lyijy	602.72	600	100	18.41	3	53.11	9

A-Solv-pohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten (n=9) keskiarvona, teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, A-Solv		QC 50 + 5					
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite- pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	r%
Litium	3.03	5	61	1.29	43	3.73	123
Boori	40.31	50	81	7.10	18	20.48	52
Natrium	35.38	50	71	8.83	25	25.47	72
Magnesium	50.89	50	102	1.35	3	3.90	8
Alumiini	50.46	50	101	0.81	2	2.33	5
Pii	166.04	50	332	91.12	55	262.87	158
Fosfori	49.14	50	98	5.17	11	14.92	30
Kalium	31.96	50	64	12.84	40	37.06	116
Kalsium	53.65	50	107	3.15	6	9.09	17
Titaani	52.54	50	105	2.56	5	7.38	14
Vanadiini	51.94	50	104	0.68	1	1.95	4
Kromi	52.23	50	104	0.98	2	2.81	5
Mangaani	46.71	50	93	1.97	4	5.69	12
Rauta	46.09	50	92	3.86	8	11.13	24
Koboltti	5.03	5	101	0.12	2	0.34	7
Nikkeli	49.99	50	100	1.51	3	4.35	9
Kupari	48.78	50	98	2.28	5	6.58	13
Sinkki	43.50	50	87	1.96	4	5.64	13
Arseeni	5.23	5	105	0.16	3	0.47	9
Strontium	4.98	5	100	0.07	1	0.20	4
Molybdeeni	47.41	50	95	1.73	4	4.98	10
Palladium	4.81	5	96	0.12	2	0.34	7
Kadmium	47.13	50	94	1.88	4	5.41	11
Tina	46.76	50	94	1.97	4	5.68	13
Antimoni	51.65	50	103	1.28	2	3.68	7
Barium	49.74	50	99	1.06	2	3.05	6
Cerium	4.49	5	90	0.12	3	0.35	8
Volframi	4.66	5	93	0.37	8	1.06	23
Platina	4.83	5	97	0.20	4	0.58	12
Lyijy	46.77	50	94	0.82	2	2.36	5

A-Solv-pohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten (n=9) keskiarvona, teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, A-Solv		QC 100 + 10					
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite- pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	r%
Litium	6.97	10	70	1.55	22	5.06	73
Boori	84.92	100	85	7.33	9	23.96	29
Natrium	61.57	100	62	17.68	29	57.75	94
Magnesium	100.65	100	101	1.88	2	6.15	6
Alumiini	99.55	100	100	0.90	1	2.95	3
Pii	187.93	100	188	62.54	33	204.31	109
Fosfori	95.58	100	96	4.76	5	15.54	16
Kalium	58.54	100	59	25.53	44	83.41	142
Kalsium	101.55	100	102	1.45	1	4.72	5
Titaani	100.99	100	101	5.64	6	18.43	18
Vanadiini	102.14	100	102	0.88	1	2.87	3
Kromi	102.98	100	103	1.69	2	5.51	5
Mangaani	95.98	100	96	1.93	2	6.31	7
Rauta	93.69	100	94	3.93	4	12.82	14
Koboltti	10.00	10	100	0.14	1	0.46	5
Nikkeli	99.17	101	99	2.64	3	8.62	9
Kupari	96.39	101	96	3.95	4	12.90	13
Sinkki	90.08	101	90	2.27	3	7.41	8
Arseeni	10.31	10	103	0.36	4	1.19	12
Strontium	9.81	10	98	0.09	1	0.31	3
Molybdeeni	94.85	100	95	1.09	1	3.58	4
Palladium	9.67	10	10	0.23	2	0.75	8
Kadmium	90.98	100	91	4.56	5	14.90	16
Tina	91.65	100	92	3.97	5	12.96	15
Antimoni	102.13	100	102	2.14	2	7.01	7
Barium	97.38	100	97	1.54	2	5.03	5
Cerium	8.83	10	88	0.18	2	0.59	7
Volframi	9.35	10	94	0.45	5	1.47	16
Platina	9.34	10	93	0.44	5	1.44	15
Lyijy	92.57	100	93	1.60	2	5.22	6



A-Solv-pohjaisista QC-näytteistä mitatut alkuainepitoisuudet mittaustulosten (n=9) keskiarvona, teoreettinen pitoisuus, saantoprosentti mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, A-Solv	QC 600 + 60						
	Pitoisuus (µg/l)	Tavoite-pitoisuus (µg/l)	Saanto-prosentti (%)	Keski-hajonta	RSD (%)	Toistet-tavuus, r	r%
Litium	61.02	60	102	3.63	6	11.85	19
Boori	584.06	600	97	11.66	2	38.09	7
Natrium	580.09	600	97	17.79	3	58.13	10
Magnesium	618.43	600	103	13.23	2	43.22	7
Alumiini	597.27	600	100	7.12	1	23.25	4
Pii	690.77	600	115	63.53	9	207.53	30
Fosfori	581.66	600	97	22.12	4	72.25	12
Kalium	503.60	600	84	69.40	14	226.71	45
Kalsium	618.93	600	103	15.59	3	50.93	8
Titaani	597.84	600	100	24.87	4	81.24	14
Vanadiini	613.39	600	102	8.72	1	28.49	5
Kromi	619.47	600	103	12.86	2	42.00	7
Mangaani	614.06	600	102	6.64	1	21.70	4
Rauta	577.99	600	96	8.22	1	26.87	5
Koboltti	61.63	60	103	1.03	2	3.35	5
Nikkeli	597.88	600	100	19.75	3	64.52	11
Kupari	584.33	600	97	16.69	3	54.51	9
Sinkki	612.82	600	102	8.30	1	27.13	4
Arseeni	62.26	60	104	2.04	3	6.65	11
Strontium	59.31	60	99	0.36	1	1.18	2
Molybdeeni	585.52	600	98	10.28	2	33.58	6
Palladium	61.40	60	102	1.30	2	4.24	7
Kadmium	565.38	600	94	39.66	7	129.57	23
Tina	561.36	600	94	43.41	8	141.82	27
Antimoni	619.20	600	103	19.14	3	62.51	10
Barium	578.69	600	96	11.41	2	37.26	6
Cerium	52.58	60	88	1.32	3	4.32	8
Volframi	56.60	60	94	1.71	3	5.57	10
Platina	57.51	60	96	3.39	6	11.06	19
Lyijy	554.54	600	92	15.00	3	49.01	9

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut fossiilisen lentopolttoaineen sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittauksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv		Fossiilinen lentopolttoaine			
Alkuaine	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.24	0.17	69	0.53	220
Boori	2.87**	5.44	169	17.38	539
Natrium	79.16**	16.68	21	53.30	68
Magnesium	2.56**	0.88	34	2.81	110
Alumiini	1.00**	0.24	24	0.75	76
Pii	271.97**	9.80	4	31.31	12
Fosfori	0.38**	0.89	235	2.85	751
Kalium	5.13**	1.76	135	5.63	432
Kalsium	9.07**	5.17	57	16.54	182
Titaani	0.86**	0.95	110	3.03	353
Vanadiini	0.05**	0.14	277	0.44	887
Kromi	0.03**	0.10	316	0.31	1011
Mangaani	0.00**	0.00	0	0.00	0
Rauta	1.62**	2.90	179	9.26	572
Koboltti	0.02**	0.07	305	0.21	976
Nikkeli	0.06**	0.07	119	0.23	379
Kupari	0.28**	0.17	62	0.55	199
Sinkki	113.68*	0.90	1	2.87	3
Arseeni	0.07**	0.03	46	0.10	147
Strontium	1.43**	0.50	35	1.59	111
Molybdeeni	0.02**	0.07	316	0.23	1011
Palladium	0.03**	0.05	137	0.14	436
Kadmium	0.00**	0.01	316	0.03	1011
Tina	0.01**	0.04	295	0.12	944
Antimoni	0.01**	0.03	234	0.08	747
Barium	0.19**	0.11	60	0.36	193
Cerium	0.00**	0.00	105	0.00	337
Volframi	0.01**	0.01	29	0.02	93
Platina	0.00**	0.00	0	0.00	0
Lyijy	0.07**	0.09	133	0.27	424

\* Pitoisuus on alle näytematriisin määritysrajan.

\*\* Pitoisuus on alle näytematriisin toteamisrajan.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun fossiilisen lentopolttoaineen mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

<b>ASTM D8110, PremiSolv</b>		<b>Fossiilinen lentopolttoaine + 100 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/kg)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	84.26	87	2.66	3	8.50	10
Boori	19.00	17	18.33	118	58.60	377
Natrium	189.61	115	16.19	9	51.75	27
Magnesium	94.95	96	5.77	6	18.45	19
Alumiini	93.97	97	3.41	4	10.89	12
Pii	336.20	67	32.50	10	103.87	31
Fosfori	81.49	84	13.98	17	44.69	55
Kalium	91.39	90	8.65	9	27.66	30
Kalsium	109.58	104	20.38	19	65.13	59
Titaani	101.09	104	3.84	4	12.26	12
Vanadiini	91.41	95	3.46	4	11.07	12
Kromi	99.27	103	2.49	3	7.95	8
Mangaani	88.09	91	1.34	2	4.27	5
Rauta	94.37	96	3.48	4	11.14	12
Koboltti	89.50	93	1.89	2	6.03	7
Nikkeli	89.96	93	1.26	1	4.03	4
Kupari	91.79	95	1.45	2	4.63	5
Sinkki	193.04	82	3.95	2	12.63	7
Arseeni	98.70	103	4.72	5	15.09	15
Strontium	0.41	0	0.10	24	0.31	76
Molybdeeni	91.93	95	2.32	3	7.40	8
Palladium	109.43	109	2.20	2	7.03	6
Kadmium	70.53	73	4.44	6	14.21	20
Tina	99.20	103	1.78	2	5.70	6
Antimoni	98.14	101	1.57	2	5.01	5
Barium	89.34	93	2.81	3	8.99	10
Cerium	101.42	104	1.44	1	4.61	5
Volframi	95.30	99	1.73	2	5.54	6
Platina	91.91	95	0.96	1	3.07	3
Lyijy	84.79	88	3.92	5	12.54	15

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun fossiilisen lentopolttoaineen mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

<b>ASTM D8110, PremiSolv</b>		<b>Fossiilinen lentopolttoaine + 800 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/kg)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	779.63	97	16.66	2	53.24	7
Boori	816.76	102	50.76	6	162.23	20
Natrium	856.61	97	19.26	2	61.54	7
Magnesium	745.80	93	14.05	2	44.90	6
Alumiini	788.01	99	13.55	2	43.31	5
Pii	938.72	83	28.30	3	90.44	10
Fosfori	706.85	88	20.15	3	64.40	9
Kalium	772.90	96	14.95	2	47.78	6
Kalsium	757.04	94	17.86	2	57.08	8
Titaani	801.64	100	13.18	2	42.13	5
Vanadiini	774.09	97	12.54	2	40.08	5
Kromi	767.36	96	14.22	2	45.45	6
Mangaani	784.04	98	13.47	2	43.06	5
Rauta	753.19	94	15.55	2	49.70	7
Koboltti	771.70	97	14.25	2	45.56	6
Nikkeli	744.48	93	14.16	2	45.25	6
Kupari	742.75	93	15.25	2	48.74	7
Sinkki	882.84	96	14.70	2	46.97	5
Arseeni	735.37	92	18.82	3	60.15	8
Strontium	2.97	0	0.11	4	0.34	12
Molybdeeni	781.12	98	14.80	2	47.31	6
Palladium	878.44	105	32.65	4	104.36	12
Kadmium	731.69	92	17.84	2	57.03	8
Tina	816.84	102	14.46	2	46.22	6
Antimoni	801.01	100	14.50	2	46.36	6
Barium	810.97	102	15.01	2	47.96	6
Cerium	875.12	108	18.99	2	60.71	7
Volframi	801.29	101	18.33	2	58.58	7
Platina	798.60	99	26.64	3	85.14	11
Lyijy	849.59	106	19.47	2	62.23	7

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut bensiinin A sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv	Bensiini A				
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	14.86	11.76	79	37.59	253
Boori	1970.06*	397.57	23	1270.70	73
Natrium	290.96**	99.62	34	318.39	109
Magnesium	19.35**	10.26	53	32.78	169
Alumiini	1.91**	1.32	69	4.23	221
Pii	233.67**	17.67	8	56.48	24
Fosfori	21.69**	11.55	53	36.91	170
Kalium	55.76**	13.80	37	44.12	120
Kalsium	62.52**	34.62	55	110.65	177
Titaani	3.79**	5.60	148	17.91	472
Vanadiini	1.48**	0.55	37	1.76	119
Kromi	0.95**	0.83	88	2.66	281
Mangaani	28.85**	30.40	105	97.15	337
Rauta	31.97**	7.02	22	22.43	70
Koboltti	0.57**	0.48	96	1.53	306
Nikkeli	3.09**	2.42	78	7.75	251
Kupari	4.81**	1.48	31	4.73	98
Sinkki	37.16**	4.06	11	12.99	35
Arseeni	1.80**	0.29	15	0.92	49
Strontium	5.74**	2.55	44	8.14	142
Molybdeeni	0.64**	0.37	57	1.17	182
Palladium	0.85**	0.14	16	0.44	51
Kadmium	2.77**	4.09	148	13.07	472
Tina	0.95**	0.65	34	2.09	110
Antimoni	0.14**	0.15	54	0.47	172
Barium	2.14**	1.60	75	5.13	239
Cerium	0.34**	0.36	110	1.14	350
Volframi	0.23**	0.07	172	0.23	549
Platina	0.13**	0.12	94	0.39	299
Lyijy	0.80**	0.82	107	2.61	341

\* Pitoisuus on alle näytematriisin määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle näytematriisin toteamisrajat.

PremiSolveihin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun bensiinin A mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

<b>ASTM D8110, PremiSolv</b>		<b>Bensiini A + 100 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/kg)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	131.02	121	32.62	25	104.25	80
Boori	3658.62	1770	1688.73	45	5397.38	144
Natrium	1404.99	1168	949.39	68	3034.36	216
Magnesium	185.74	174	67.72	36	216.45	117
Alumiini	89.48	92	38.70	43	123.69	138
Pii	39.39	-204	31.54	80	100.82	256
Fosfori	124.81	108	98.88	79	316.05	253
Kalium	231.86	185	139.41	59	445.58	190
Kalsium	384.06	337	308.79	80	986.92	257
Titaani	73.37	73	21.72	30	69.43	95
Vanadiini	81.34	84	9.95	12	31.79	39
Kromi	117.30	122	23.85	20	76.24	65
Mangaani	185.26	164	46.09	25	147.30	80
Rauta	164.89	139	103.28	63	330.09	200
Koboltti	114.08	119	14.89	13	47.59	42
Nikkeli	162.43	167	48.32	30	154.45	95
Kupari	142.31	144	30.18	21	96.46	68
Sinkki	299.19	275	183.26	61	585.71	196
Arseeni	116.21	120	16.89	14	53.98	46
Strontium	1.78	0	1.34	75	4.28	241
Molybdeeni	74.06	77	16.32	22	52.17	70
Palladium	149.22	149	17.72	12	56.65	38
Kadmium	105.92	108	17.76	17	56.75	54
Tina	105.85	110	19.01	19	60.76	59
Antimoni	77.85	81	16.11	21	51.48	66
Barium	133.81	138	15.32	11	48.98	37
Cerium	86.86	90	14.46	17	46.20	53
Volframi	92.66	97	14.56	16	46.53	51
Platina	157.14	163	20.40	13	65.20	41
Lyijy	116.74	122	21.53	18	68.82	59

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun bensiinin A mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

<b>ASTM D8110, PremiSolv</b>		<b>Bensiini A + 800 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/kg)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus, r r%</b>	
Litium	1191.87	153	157.08	13	502.06	42
Boori	11925.30	1303	1980.39	16	6329.58	53
Natrium	1946.47	217	368.76	19	1178.60	61
Magnesium	733.85	94	41.06	6	131.22	18
Alumiini	596.77	78	65.25	11	208.54	35
Pii	514.16	37	83.23	16	266.00	52
Fosfori	733.54	93	64.38	9	205.77	28
Kalium	454.90	52	46.08	10	147.27	32
Kalsium	792.85	96	47.40	6	151.48	19
Titaani	528.74	69	49.69	9	158.82	30
Vanadiini	590.60	77	32.28	5	103.19	17
Kromi	727.14	95	45.28	6	144.71	20
Mangaani	901.36	114	64.03	7	204.65	23
Rauta	647.90	81	52.90	8	169.07	26
Koboltti	845.42	111	60.87	7	194.55	22
Nikkeli	810.02	106	59.74	7	190.94	24
Kupari	633.84	82	70.88	11	226.53	36
Sinkki	871.34	109	46.69	5	149.22	17
Arseeni	747.80	98	48.47	7	154.92	21
Strontium	2.85	0	0.42	15	1.33	47
Molybdeeni	560.08	73	42.93	8	137.22	25
Palladium	1041.18	130	58.66	6	187.48	18
Kadmium	844.30	110	75.47	9	241.22	29
Tina	759.52	99	62.57	8	199.98	26
Antimoni	589.59	77	43.45	7	138.86	23
Barium	940.91	123	60.61	6	193.71	21
Cerium	695.28	90	41.45	6	132.48	19
Volframi	724.27	95	57.86	8	184.93	25
Platina	1066.14	139	74.82	7	239.12	22
Lyijy	956.66	125	71.69	7	229.14	24

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut bensiinin B sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv	Bensiini B				
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	3.32	0.78	23	2.48	75
Boori	255.95**	124.21	35	396.99	113
Natrium	278.60**	58.90	21	188.26	68
Magnesium	13.45**	2.36	18	7.55	56
Alumiini	10.16**	2.22	22	7.08	70
Pii	339.16**	26.76	8	85.52	25
Fosfori	98.75**	24.02	24	76.76	78
Kalium	40.05**	17.02	21	54.40	67
Kalsium	29.36**	14.77	50	47.21	161
Titaani	9.72**	5.84	60	18.68	192
Vanadiini	0.10**	0.18	181	0.57	579
Kromi	0.01**	0.04	316	0.12	1011
Mangaani	0.31**	0.99	316	3.17	1011
Rauta	7.59**	1.74	23	5.57	73
Koboltti	0.00**	0.01	158	0.02	505
Nikkeli	0.05**	0.13	239	0.40	764
Kupari	1.35**	1.00	74	3.19	236
Sinkki	0.00**	0.00	0	0.00	0
Arseeni	0.37**	0.12	32	0.38	101
Strontium	7.66**	4.13	54	13.19	172
Molybdeeni	0.00**	0.00	0	0.00	0
Palladium	0.03**	0.08	241	0.26	771
Kadmium	0.29**	0.59	200	1.88	638
Tina	0.32*	0.55	233	1.75	746
Antimoni	0.06**	0.11	207	0.36	662
Barium	1.08**	0.60	55	1.91	177
Cerium	0.00**	0.01	105	0.04	337
Volframi	0.10**	0.03	16	0.10	53
Platina	0.00**	0.00	0	0.00	0
Lyijy	0.63**	0.43	70	1.37	223

\* Pitoisuus on alle näytematriisin määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle näytematriisin toteamisrajat.



PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun bensiinin B mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

<b>ASTM D8110, PremiSolv</b>		<b>Bensiini B + 100 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/kg)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	82.13	80	3.78	5	12.08	15
Boori	206.71	-50	201.21	93	643.09	299
Natrium	368.57	92	205.30	56	656.17	178
Magnesium	111.56	100	9.47	8	30.26	27
Alumiini	100.95	92	9.95	10	31.80	32
Pii	271.03	-69	76.29	28	243.82	90
Fosfori	169.70	72	83.38	49	266.50	157
Kalium	150.49	112	36.37	23	116.24	72
Kalsium	134.57	107	36.58	27	116.93	87
Titaani	99.81	92	12.99	13	41.52	42
Vanadiini	65.98	67	3.82	6	12.22	19
Kromi	105.66	108	5.39	5	17.22	16
Mangaani	90.93	92	2.38	3	7.60	8
Rauta	98.19	92	7.35	7	23.51	24
Koboltti	86.02	88	2.30	3	7.36	9
Nikkeli	89.18	91	2.43	3	7.78	9
Kupari	94.62	95	2.55	3	8.14	9
Sinkki	101.20	103	5.06	5	16.18	16
Arseeni	102.05	104	6.11	6	19.51	19
Strontium	0.45	0	0.27	59	0.85	190
Molybdeeni	68.07	69	5.43	8	17.35	25
Palladium	107.54	105	4.48	4	14.31	13
Kadmium	88.81	90	2.63	3	8.41	9
Tina	99.77	101	3.83	4	12.24	12
Antimoni	96.66	98	3.20	3	10.21	11
Barium	83.72	84	7.50	9	23.97	29
Cerium	102.77	103	2.20	2	7.02	7
Volframi	94.40	96	3.17	3	10.13	11
Platina	87.84	89	3.18	4	10.16	12
Lyijy	80.27	81	6.60	8	21.10	26

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun bensiinin B mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv	Bensiini B + 800 µg/kg					
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	730.83	94	35.42	5	113.22	15
Boori	27.38	-30	31.87	104	101.86	334
Natrium	917.29	83	73.71	8	235.58	26
Magnesium	747.86	96	27.96	4	89.37	12
Alumiini	757.68	98	31.66	4	101.19	13
Pii	1055.93	94	45.78	4	146.33	14
Fosfori	807.31	93	53.11	7	169.75	21
Kalium	776.66	96	34.12	4	109.04	14
Kalsium	812.19	102	28.82	4	92.12	11
Titaani	801.38	103	41.77	5	133.52	17
Vanadiini	716.06	94	30.60	4	97.80	14
Kromi	776.25	101	33.08	4	105.72	14
Mangaani	748.59	98	32.37	4	103.47	14
Rauta	750.86	97	29.04	4	92.82	12
Koboltti	710.36	93	29.62	4	94.66	13
Nikkeli	715.25	93	29.36	4	93.85	13
Kupari	718.01	94	32.33	5	103.33	14
Sinkki	725.45	95	29.24	4	93.44	13
Arseeni	737.48	97	28.85	4	92.22	13
Strontium	2.49	0	0.19	7	0.59	24
Molybdeeni	729.33	95	30.27	4	96.76	13
Palladium	804.84	101	33.39	4	106.70	13
Kadmium	699.97	91	30.35	4	97.00	14
Tina	767.84	100	34.45	4	110.11	14
Antimoni	751.45	98	32.71	4	104.53	14
Barium	750.24	98	33.55	4	107.25	14
Cerium	783.26	101	32.31	4	103.27	13
Volframi	729.92	96	34.04	5	108.80	15
Platina	707.57	92	27.14	4	86.74	12
Lyijy	745.39	97	35.32	5	112.89	15

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut uusiutuvan dieselin sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv	Uusiutuva diesel				
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	1.13	0.27	24	0.86	76
Boori	53.59**	35.86	59	114.61	188
Natrium	58.20**	17.64	30	56.40	97
Magnesium	0.20**	0.35	178	1.13	568
Alumiini	1.34**	0.26	20	0.84	63
Pii	61.44**	9.64	16	30.81	50
Fosfori	3.83**	4.87	127	15.58	406
Kalium	6.32**	3.60	76	11.50	243
Kalsium	9.73**	8.91	92	28.47	293
Titaani	1.40**	2.34	167	7.48	533
Vanadiini	0.04**	0.05	136	0.17	434
Kromi	0.01**	0.03	279	0.09	892
Mangaani	0.00**	0.00	0	0.00	0
Rauta	2.00**	0.90	45	2.88	144
Koboltti	0.00**	0.00	100	0.01	320
Nikkeli	0.03**	0.09	280	0.28	894
Kupari	0.26**	0.21	83	0.68	265
Sinkki	0.00**	0.00	0	0.00	0
Arseeni	0.13**	0.04	30	0.12	96
Strontium	1.54**	1.28	83	4.10	267
Molybdeeni	0.00**	0.00	0	0.00	0
Palladium	0.04*	0.05	117	0.16	373
Kadmium	0.08**	0.17	209	0.55	669
Tina	0.21**	0.29	180	0.93	576
Antimoni	0.04**	0.08	202	0.27	645
Barium	0.15**	0.10	70	0.33	225
Cerium	0.00**	0.00	74	0.01	237
Volframi	0.02**	0.01	21	0.03	66
Platina	0.00**	0.00	0	0.00	0
Lyijy	0.04**	0.05	160	0.16	511

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun uusiutuvan dieselin mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv	Uusiutuva diesel + 100 µg/kg					
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	94.81	93	4.33	5	13.85	15
Boori	82.78	29	96.14	83	307.28	264
Natrium	152.40	94	19.72	13	63.03	41
Magnesium	97.56	97	5.94	6	18.98	19
Alumiini	101.19	100	4.93	5	15.75	16
Pii	99.66	38	28.41	29	90.80	91
Fosfori	97.46	94	20.74	21	66.30	68
Kalium	101.89	96	10.23	10	32.70	32
Kalsium	108.81	99	9.31	9	29.75	27
Titaani	99.56	98	3.86	4	12.35	12
Vanadiini	92.71	93	3.13	3	10.00	11
Kromi	106.23	106	3.75	4	11.98	11
Mangaani	98.22	98	1.12	1	3.58	4
Rauta	100.91	99	4.29	4	13.73	14
Koboltti	94.50	95	2.22	2	7.10	8
Nikkeli	95.97	96	3.29	3	10.50	11
Kupari	100.13	100	1.54	2	4.91	5
Sinkki	98.17	98	3.70	4	11.83	12
Arseeni	106.70	107	5.63	5	18.00	17
Strontium	0.37	0	0.03	9	0.10	28
Molybdeeni	94.23	94	1.87	2	5.97	6
Palladium	116.06	111	1.74	2	5.57	5
Kadmium	94.61	95	1.46	2	4.68	5
Tina	103.63	104	2.88	3	9.20	9
Antimoni	99.94	99	2.25	2	7.19	7
Barium	92.29	92	6.00	7	19.17	21
Cerium	103.67	103	2.25	2	7.18	7
Volframi	99.18	100	4.12	4	13.18	13
Platina	93.95	93	1.84	2	5.88	6
Lyijy	97.89	98	3.29	3	10.52	11

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun uusiutuvan dieselin mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv	Uusiutuva diesel + 800 µg/kg					
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	886.72	106	7.33	1	23.42	3
Boori	231.14	21	19.09	8	61.00	27
Natrium	917.37	103	25.65	3	81.97	9
Magnesium	826.22	99	6.69	1	21.37	3
Alumiini	836.19	100	6.11	1	19.54	2
Pii	824.07	92	21.69	3	69.33	8
Fosfori	828.65	99	17.61	2	56.28	7
Kalium	830.26	99	8.64	1	27.62	3
Kalsium	837.82	100	8.38	1	26.80	3
Titaani	849.40	102	10.70	1	34.19	4
Vanadiini	812.90	98	6.78	1	21.68	3
Kromi	820.31	99	5.55	1	17.74	2
Mangaani	825.73	99	5.01	1	16.01	2
Rauta	812.84	98	7.62	1	24.35	3
Koboltti	799.26	96	6.64	1	21.24	3
Nikkeli	792.24	95	5.56	1	17.78	2
Kupari	785.20	94	5.45	1	17.42	2
Sinkki	801.82	97	6.64	1	21.22	3
Arseeni	800.99	97	9.37	1	29.94	4
Strontium	2.89	0	0.08	3	0.24	8
Molybdeeni	805.08	97	4.26	1	13.60	2
Palladium	885.17	102	22.08	2	70.55	8
Kadmium	771.53	93	7.53	1	24.07	3
Tina	821.02	99	8.03	1	25.66	3
Antimoni	805.02	96	9.51	1	30.41	4
Barium	812.20	98	7.71	1	24.66	3
Cerium	843.38	100	7.59	1	24.27	3
Volframi	791.80	96	12.18	2	38.91	5
Platina	783.91	94	7.31	1	23.35	3
Lyijy	831.66	100	8.87	1	28.35	3

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut uusiutuvan lentopolttoaineen sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittauksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv		Uusiutuva lentopolttoaine			
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.37	0.20	53	0.63	170
Boori	50.19**	19.92	95	63.65	303
Natrium	91.22**	20.43	22	65.31	71
Magnesium	2.88**	0.47	16	1.50	52
Alumiini	2.12**	0.57	27	1.83	86
Pii	4592.81	91.42	2	292.19	6
Fosfori	0.90**	2.64	294	8.44	939
Kalium	6.03**	3.82	183	12.20	586
Kalsium	11.70**	10.30	88	32.91	281
Titaani	1.96**	2.12	108	6.77	345
Vanadiini	0.03**	0.09	298	0.30	953
Kromi	0.00**	0.00	0	0.00	0
Mangaani	0.02**	0.06	316	0.20	1011
Rauta	0.00**	0.00	0	0.00	0
Koboltti	0.40**	0.96	179	3.06	572
Nikkeli	0.00**	0.00	316	0.00	1011
Kupari	0.43**	0.30	69	0.96	221
Sinkki	0.00**	0.00	0	0.00	0
Arseeni	0.83**	0.06	7	0.20	24
Strontium	2.05**	2.08	101	6.66	324
Molybdeeni	0.02**	0.05	316	0.16	1011
Palladium	0.00**	0.01	316	0.04	1011
Kadmium	0.00**	0.00	0	0.00	0
Tina	0.00**	0.00	0	0.00	0
Antimoni	0.02**	0.05	130	0.17	416
Barium	0.11**	0.14	130	0.45	417
Cerium	0.00**	0.00	153	0.01	490
Volframi	0.01**	0.01	37	0.03	118
Platina	0.00**	0.00	0	0.00	0
Lyijy	0.05**	0.12	242	0.37	774

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajien.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajien.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun uusiutuvan lentopolttoaineen mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

<b>ASTM D8110, PremiSolv</b>		<b>Uusiutuva Lentopolttoaine + 100 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/kg)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	83.90	86	2.68	3	8.56	10
Boori	69.86	20	78.29	111	250.21	354
Natrium	226.97	141	28.62	13	91.46	41
Magnesium	97.19	98	7.46	8	23.85	25
Alumiini	96.18	98	4.83	5	15.42	16
Pii	4784.01	199	281.45	6	899.54	19
Fosfori	76.38	79	24.86	33	79.45	104
Kalium	109.61	108	13.59	12	43.42	40
Kalsium	116.23	109	9.70	8	31.00	27
Titaani	96.97	99	5.78	6	18.48	19
Vanadiini	87.02	91	5.20	6	16.63	19
Kromi	101.81	106	3.88	4	12.41	12
Mangaani	93.67	97	2.57	3	8.22	9
Rauta	95.23	99	4.06	4	12.98	14
Koboltti	88.40	92	2.49	3	7.96	9
Nikkeli	88.84	92	2.46	3	7.87	9
Kupari	92.30	96	1.66	2	5.30	6
Sinkki	92.03	96	3.89	4	12.42	13
Arseeni	100.21	104	5.17	5	16.52	17
Strontium	0.45	0	0.12	27	0.40	88
Molybdeeni	89.88	94	2.94	3	9.40	10
Palladium	109.37	109	2.13	2	6.80	6
Kadmium	87.34	91	1.11	1	3.55	4
Tina	97.92	102	2.52	3	8.05	8
Antimoni	95.80	99	2.03	2	6.48	7
Barium	89.36	93	1.14	1	3.64	4
Cerium	99.01	102	1.28	1	4.11	4
Volframi	92.93	97	1.77	2	5.67	6
Platina	91.14	94	2.31	3	7.38	8
Lyijy	88.76	92	1.21	1	3.87	4

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidut 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun uusiutuvan lentopolttoaineen mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110, PremiSolv		Uusiutuva Lentopolttoaine+ 800 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	780.66	96	12.41	2	39.66	5
Boori	460.42	51	86.56	23	276.67	72
Natrium	921.26	103	53.14	6	169.85	18
Magnesium	734.32	91	7.03	1	22.45	3
Alumiini	795.61	98	8.02	1	25.62	3
Pii	4415.77	-22	187.99	4	600.84	14
Fosfori	700.28	87	15.52	2	49.59	7
Kalium	744.41	91	13.62	2	43.52	6
Kalsium	741.98	90	11.84	2	37.86	5
Titaani	781.08	97	22.33	3	71.37	9
Vanadiini	770.02	95	7.21	1	23.05	3
Kromi	775.14	96	8.76	1	27.99	4
Mangaani	798.56	99	9.96	1	31.85	4
Rauta	754.47	93	13.26	2	42.38	6
Koboltti	763.60	95	9.72	1	31.07	4
Nikkeli	737.26	91	9.62	1	30.75	4
Kupari	734.94	91	10.19	1	32.58	4
Sinkki	737.08	91	7.39	1	23.63	3
Arseeni	724.86	90	7.89	1	25.22	3
Strontium	2.96	0	0.13	5	0.43	15
Molybdeeni	785.12	97	10.97	1	35.06	4
Palladium	942.52	112	17.38	2	55.55	6
Kadmium	753.26	93	10.28	1	32.86	4
Tina	817.80	101	11.94	1	38.18	5
Antimoni	801.73	99	12.80	2	40.92	5
Barium	809.30	100	9.74	1	31.13	4
Cerium	871.83	107	13.75	2	43.95	5
Volframi	806.61	100	16.08	2	51.38	6
Platina	807.40	99	12.66	2	40.47	5
Lyijy	857.24	106	13.61	2	43.50	5



PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut rasvan 1 alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 1			
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	7.59	8.45	111	27.02	356
Boori	9341.14	23790.32	254	76036.77	811
Natrium	14132.13	38838.03	275	124131.11	878
Magnesium	32249.64	91553.71	284	292616.88	907
Alumiini	9715.89	27597.68	284	88205.58	908
Pii	11108.07	31352.27	282	100205.71	902
Fosfori	149269.22	421525.37	282	1347246.78	903
Kalium	72823.68	206020.08	283	658465.43	904
Kalsium	152334.80	432007.54	284	1380749.09	906
Titaani	440.87	1241.52	282	3968.06	900
Vanadiini	124.51	373.84	300	1194.83	960
Kromi	161.46	458.66	284	1465.95	908
Mangaani	8022.48	22836.13	285	72987.08	910
Rauta	44118.54	125636.57	285	401549.89	910
Koboltti	7.47*	20.04	267	64.06	852
Nikkeli	22.80*	59.04	259	188.69	828
Kupari	498.83	1413.22	283	4516.83	905
Sinkki	3196.19	9110.45	285	29118.11	911
Arseeni	27.31	76.00	278	242.91	890
Strontium	1296.90	3683.32	284	11772.33	908
Molybdeeni	170.08	511.39	301	1634.48	961
Palladium	1.47**	1.51	102	4.81	327
Kadmium	29.99**	81.95	273	261.91	873
Tina	339.63	957.62	282	3060.66	901
Antimoni	260.16	751.27	292	2401.16	932
Barium	744.81	2116.62	284	6764.96	908
Cerium	661.25	1883.91	285	6021.20	910
Volframi	30.06*	90.50	205	289.24	654
Platina	5.16	12.96	251	41.42	803
Lyijy	377.06	1099.73	292	3514.88	932

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut rasvan 2 alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD),

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 2			
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	30.88	33.45	108	106.90	346
Boori	5144.4*0	3788.53	73	12108.61	235
Natrium	5825.96**	1695.12	29	5417.82	93
Magnesium	408.86	66.71	16	213.21	52
Alumiini	437.84*	33.41	8	106.78	24
Pii	2358.72**	219.95	9	702.98	30
Fosfori	13310.73	2065.35	16	6601.11	50
Kalium	4701.65	810.86	17	2591.61	55
Kalsium	4676.88	676.38	14	2161.78	46
Titaani	150.09**	38.51	26	123.10	82
Vanadiini	22.05**	26.57	120	84.91	385
Kromi	67.48	13.70	20	43.78	65
Mangaani	119.88**	14.97	12	47.85	40
Rauta	12619.69	1311.80	10	4192.68	33
Koboltti	10.63*	3.57	37	11.41	120
Nikkeli	49.81*	21.59	43	69.00	139
Kupari	165.56	27.98	17	89.42	54
Sinkki	244.73**	24.07	10	76.94	31
Arseeni	37.99	6.09	16	19.47	52
Strontium	62.48**	5.83	9	18.63	30
Molybdeeni	29.56**	53.20	180	170.04	575
Palladium	2.51**	3.26	130	10.43	416
Kadmium	20.90**	12.79	61	40.86	195
Tina	156.92**	73.91	46	236.23	147
Antimoni	91.91**	42.38	72	135.46	230
Barium	85.01**	50.19	59	160.41	189
Cerium	56.17	3.71	7	11.85	21
Volframi	2.37**	3.72	163	11.88	520
Platina	2.10	2.64	126	8.43	402
Lyijy	56.20**	47.65	86	152.29	276

\* Pitoisuus on alle määrittämissä rajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut rasvan 3 alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 3			
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	24.25	33.69	139	107.69	444
Boori	2391.65*	1748.27	73	5587.68	234
Natrium	9318.66*	1050.11	11	3356.28	36
Magnesium	201.34*	21.14	10	67.55	34
Alumiini	5.76**	4.13	72	13.21	229
Pii	839.19**	103.01	12	329.24	39
Fosfori	11197.93	400.23	4	1279.17	11
Kalium	5066.09	522.89	10	1671.23	33
Kalsium	1078.57*	212.38	20	678.79	63
Titaani	29.03**	13.34	46	42.63	147
Vanadiini	3.83**	2.78	73	8.87	232
Kromi	2.08**	2.40	115	7.66	368
Mangaani	9.38**	2.63	28	8.41	90
Rauta	35.26**	14.41	41	46.06	131
Koboltti	1.23**	0.65	59	2.08	190
Nikkeli	2.53**	1.79	71	5.72	226
Kupari	66.88	3.83	6	12.23	18
Sinkki	44.27**	10.28	23	32.85	74
Arseeni	5.94**	1.20	20	3.84	65
Strontium	3.40**	1.03	30	3.29	97
Molybdeeni	3.62**	3.34	92	10.68	295
Palladium	0.73**	0.87	119	2.78	379
Kadmium	7.50**	8.51	113	27.20	363
Tina	9.20**	11.00	113	35.16	361
Antimoni	7.07**	3.27	68	10.46	219
Barium	11.51**	11.92	103	38.08	331
Cerium	0.47**	0.47	105	1.51	334
Volframi	1.03**	1.67	142	5.34	455
Platina	1.13**	1.78	158	5.70	506
Lyijy	14.67**	14.88	112	47.57	359

\* Pitoisuus on alle määrittämissä rajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajan.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 mitatut rasvan 4 alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 4			
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	4.05	2.18	54	6.98	172
Boori	1552.29*	798.09	52	2550.81	165
Natrium	529.79**	97.61	18	311.98	59
Magnesium	54.10**	2.80	5	8.94	17
Alumiini	2.27**	2.32	102	7.41	326
Pii	4.82**	7.04	146	22.51	467
Fosfori	55.41**	17.22	31	55.02	99
Kalium	54.95**	26.86	42	85.84	135
Kalsium	129.81**	26.67	21	85.25	66
Titaani	4.39**	4.82	110	15.41	351
Vanadiini	1.07**	1.04	97	3.32	310
Kromi	1.99**	1.49	75	4.77	240
Mangaani	0.90**	0.84	94	2.69	299
Rauta	8.47**	2.14	25	6.85	81
Koboltti	0.14**	0.15	54	0.47	174
Nikkeli	1.08**	0.69	64	2.21	204
Kupari	8.20**	2.59	32	8.29	101
Sinkki	2.33**	2.02	87	6.46	277
Arseeni	0.69**	0.30	45	0.97	145
Strontium	1.32**	0.23	17	0.73	56
Molybdeeni	2.08**	2.04	98	6.52	314
Palladium	0.62**	0.28	45	0.88	144
Kadmium	2.85**	2.31	81	7.37	259
Tina	4.51**	1.41	144	4.51	461
Antimoni	0.56**	0.71	187	2.28	598
Barium	1.51**	2.41	159	7.71	510
Cerium	0.18**	0.14	111	0.46	353
Volframi	0.61**	0.52	146	1.67	467
Platina	0.75**	0.35	47	1.12	149
Lyijy	3.24**	2.91	100	9.30	319

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajien.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajien.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun rasvan 5 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 5			
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	7.91	2.99	38	9.54	121
Boori	1159.11*	1034.77	92	3307.26	294
Natrium	2694.97*	369.62	14	1181.34	44
Magnesium	950.62	49.72	5	158.92	17
Alumiini	9.06**	4.75	52	15.20	168
Pii	35.07**	41.11	117	131.38	375
Fosfori	5389.03	452.51	8	1446.29	27
Kalium	194.57**	17.97	9	57.44	29
Kalsium	2237.26*	165.52	7	529.02	24
Titaani	11.62**	10.33	89	33.00	284
Vanadiini	1.03**	1.08	105	3.45	335
Kromi	3.20**	3.65	114	11.67	365
Mangaani	13.37**	2.60	19	8.32	62
Rauta	33.46**	5.31	16	16.96	51
Koboltti	0.18**	0.26	140	0.82	449
Nikkeli	3.08**	3.46	112	11.06	359
Kupari	10.24*	11.16	109	35.67	348
Sinkki	30.12**	6.99	23	22.33	74
Arseeni	0.72**	0.31	45	1.00	144
Strontium	7.88**	1.74	22	5.57	71
Molybdeeni	1.96**	2.16	110	6.89	352
Palladium	0.49**	0.25	51	0.80	162
Kadmium	10.06**	12.27	122	39.21	390
Tina	8.10**	6.40	103	20.45	328
Antimoni	1.32**	1.69	127	5.41	407
Barium	9.85**	5.76	58	18.41	187
Cerium	0.41**	0.60	127	1.92	405
Volframi	0.61**	1.01	190	3.24	608
Platina	1.51**	1.56	103	4.98	331
Lyijy	2.82**	4.24	177	13.56	565

\* Pitoisuus on alle määrittäysrajan.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajan.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 5 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 5 + 100 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	88.60	82	4.39	5	14.02	16
Boori	2030.13	876	999.97	52	3196.03	167
Natrium	2834.61	140	176.25	6	563.31	20
Magnesium	1091.12	141	77.11	7	246.44	23
Alumiini	102.74	94	5.50	5	17.59	17
Pii	174.61	140	35.24	20	112.63	65
Fosfori	5584.40	196	167.77	3	536.21	10
Kalium	235.12	41	29.74	13	95.04	40
Kalsium	2461.37	225	204.32	8	653.02	27
Titaani	122.81	112	23.47	19	75.02	61
Vanadiini	98.64	98	2.05	2	6.56	7
Kromi	102.74	100	4.57	4	14.61	14
Mangaani	107.20	94	1.53	1	4.88	5
Rauta	132.71	100	9.61	7	30.73	23
Koboltti	95.49	98	6.19	7	19.79	21
Nikkeli	96.93	94	2.11	2	6.75	7
Kupari	93.79	84	2.41	3	7.70	8
Sinkki	125.41	96	10.05	8	32.12	26
Arseeni	95.60	96	7.58	8	24.23	24
Strontium	97.83	91	5.83	6	18.63	19
Molybdeeni	81.64	80	2.07	3	6.62	8
Palladium	104.09	106	6.53	6	20.88	20
Kadmium	98.70	89	2.91	3	9.30	9
Tina	101.56	94	5.50	5	17.57	17
Antimoni	98.68	98	5.19	5	16.60	17
Barium	109.77	100	6.01	5	19.19	17
Cerium	91.75	93	5.03	5	16.08	18
Volframi	99.19	98	7.18	7	22.96	24
Platina	94.88	94	3.14	3	10.05	11
Lyijy	104.70	102	4.11	4	13.15	13

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 5 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 5 + 800 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	730.99	91	16.63	2	53.15	7
Boori	7302.11	772	1374.39	20	4392.71	63
Natrium	3674.06	123	282.30	8	902.27	25
Magnesium	1783.78	105	158.04	9	505.12	28
Alumiini	764.64	95	29.99	4	95.87	13
Pii	938.07	113	155.91	17	498.30	53
Fosfori	6281.32	112	257.02	4	821.46	13
Kalium	743.99	69	111.38	15	355.98	48
Kalsium	3215.94	123	284.31	9	908.69	28
Titaani	840.86	104	147.46	18	471.31	56
Vanadiini	759.37	95	11.53	2	36.85	5
Kromi	783.68	98	9.06	1	28.97	4
Mangaani	767.53	95	28.78	4	91.98	12
Rauta	797.92	96	19.32	2	61.76	8
Koboltti	755.33	97	45.84	6	146.50	19
Nikkeli	749.89	94	18.17	2	58.09	8
Kupari	688.10	85	19.97	3	63.82	9
Sinkki	807.08	98	79.78	10	254.99	32
Arseeni	783.70	98	61.32	7	196.00	24
Strontium	731.47	91	51.72	7	165.29	23
Molybdeeni	721.79	90	13.66	2	43.66	6
Palladium	798.53	102	61.90	8	197.83	25
Kadmium	782.90	97	10.46	1	33.45	4
Tina	801.06	100	25.55	3	81.67	10
Antimoni	780.40	98	22.51	3	71.94	9
Barium	856.17	106	37.28	4	119.15	14
Cerium	714.52	91	32.77	5	104.73	15
Volframi	769.76	96	40.45	5	129.30	17
Platina	754.03	95	22.32	3	71.32	9
Lyijy	851.82	107	56.73	7	181.33	21

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun rasvan 6 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 6			
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.71*	0.75	105	2.40	335.77
Boori	4503.61*	1654.54	39	5288.12	124.17
Natrium	820.30**	330.71	37	1056.98	119.58
Magnesium	9.08**	8.69	96	27.79	306.21
Alumiini	3.76**	3.26	87	10.41	276.82
Pii	224.32**	53.04	24	169.52	75.57
Fosfori	340.30**	34.39	10	109.93	32.30
Kalium	78.18**	29.49	41	94.26	130.45
Kalsium	146.93**	89.65	61	286.53	195.01
Titaani	8.60**	9.63	112	30.77	357.72
Vanadiini	1.69**	2.17	128	6.95	410.04
Kromi	5.21**	1.58	30	5.05	96.97
Mangaani	2.46**	3.31	134	10.57	429.04
Rauta	64.93**	6.99	11	22.36	34.43
Koboltti	0.21**	0.32	190	1.02	605.99
Nikkeli	3.50**	3.15	90	10.07	287.25
Kupari	3.03**	3.64	120	11.65	384.46
Sinkki	11.94**	6.98	58	22.30	186.70
Arseeni	0.51**	0.41	73	1.32	232.81
Strontium	0.95**	0.54	57	1.73	182.33
Molybdeeni	2.59**	2.77	107	8.85	341.24
Palladium	0.38**	0.28	74	0.89	235.56
Kadmium	11.70**	12.77	109	40.80	348.58
Tina	4.83**	1.18	30	3.77	95.31
Antimoni	2.40**	1.96	82	6.27	260.66
Barium	3.40**	1.76	52	5.61	165.28
Cerium	3.13**	0.36	12	1.15	37.13
Volframi	0.11**	0.16	146	0.52	467.48
Platina	0.14*	0.19	132	0.61	423.48
Lyijy	2.39**	1.35	145	4.30	462.42

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.



PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 6 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 6 + 100 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	63.48	64	12.12	19	38.75	61
Boori	5455.76	965	1760.01	34	5625.21	108
Natrium	740.20	-81	161.12	21	514.95	69
Magnesium	99.51	92	7.05	7	22.54	23
Alumiini	102.65	100	3.18	3	10.16	10
Pii	310.83	88	32.52	10	103.93	33
Fosfori	432.19	93	33.10	8	105.80	24
Kalium	110.15	32	19.48	18	62.25	57
Kalsium	206.57	60	14.07	7	44.98	22
Titaani	116.58	109	18.84	16	60.23	52
Vanadiini	94.62	94	4.54	5	14.52	15
Kromi	106.53	103	2.49	2	7.95	7
Mangaani	94.91	94	1.57	2	5.02	5
Rauta	174.84	111	34.23	20	109.41	63
Koboltti	91.48	94	4.04	4	12.90	14
Nikkeli	95.37	93	1.94	2	6.21	7
Kupari	99.04	97	1.37	1	4.39	4
Sinkki	96.67	86	10.14	10	32.40	34
Arseeni	101.49	102	5.29	5	16.91	16
Strontium	93.78	94	3.31	4	10.58	11
Molybdeeni	93.02	92	4.25	5	13.58	15
Palladium	104.94	108	4.09	4	13.06	12
Kadmium	92.11	81	6.46	7	20.65	22
Tina	103.09	100	3.83	4	12.25	12
Antimoni	102.27	101	4.17	4	13.31	13
Barium	104.98	103	8.63	8	27.58	26
Cerium	96.07	95	4.01	4	12.82	13
Volframi	97.10	97	2.81	3	8.97	9
Platina	93.85	95	6.67	7	21.32	23
Lyijy	99.64	99	4.42	4	14.13	14

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 6 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 6 + 800 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	622.70	79	47.19	8	150.83	24
Boori	8169.81	464	2976.95	37	9514.70	120
Natrium	1464.50	81	240.81	16	769.67	53
Magnesium	778.65	97	54.51	7	174.23	22
Alumiini	788.58	99	21.02	3	67.17	9
Pii	1131.77	115	114.62	10	366.35	32
Fosfori	1100.27	96	40.14	4	128.29	12
Kalium	546.65	59	95.03	17	303.74	56
Kalsium	926.11	99	68.38	7	218.57	24
Titaani	838.93	105	72.08	9	230.39	27
Vanadiini	757.34	96	15.89	2	50.78	7
Kromi	792.96	100	15.21	2	48.61	6
Mangaani	770.09	97	15.81	2	50.53	7
Rauta	862.52	101	21.36	2	68.28	8
Koboltti	739.23	95	30.71	4	98.14	13
Nikkeli	743.45	94	10.73	1	34.30	5
Kupari	747.68	94	9.54	1	30.49	4
Sinkki	739.56	92	59.05	8	188.74	26
Arseeni	799.91	101	40.16	5	128.35	16
Strontium	738.01	93	32.20	4	102.90	14
Molybdeeni	753.36	95	15.54	2	49.66	7
Palladium	800.70	103	52.00	6	166.19	21
Kadmium	724.44	90	40.34	6	128.92	18
Tina	783.80	99	15.99	2	51.09	6
Antimoni	791.15	100	19.22	2	61.44	8
Barium	804.89	101	14.73	2	47.07	6
Cerium	719.07	92	27.58	4	88.15	12
Volframi	748.74	94	25.67	3	82.03	11
Platina	754.18	96	31.66	4	101.19	13
Lyijy	784.84	99	15.20	2	48.57	6

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun rasvan 7 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 7			
	Pitoisuus (µg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	10.29	6.88	67	21.97	214
Boori	3058.75	2282.26	75	7294.37	240
Natrium	2963.19**	612.52	21	1957.68	66
Magnesium	219.27*	40.70	19	130.07	59
Alumiini	157.72*	83.49	53	266.85	169
Pii	1410.75**	529.28	38	1691.63	120
Fosfori	6078.89*	1076.35	18	3440.14	57
Kalium	541.65*	259.19	48	828.42	154
Kalsium	603.43*	85.83	14	274.32	45
Titaani	96.15**	180.26	187	576.14	599
Vanadiini	37.74**	91.83	243	293.50	778
Kromi	28.48	35.92	126	114.80	403
Mangaani	38.70**	34.66	90	110.77	286
Rauta	1111.84	138.60	12	443.00	40
Koboltti	4.63*	6.32	137	20.21	437
Nikkeli	33.95*	44.05	130	140.78	415
Kupari	160.13	103.67	65	331.36	207
Sinkki	104.42**	103.69	99	331.42	317
Arseeni	5.22*	1.45	28	4.63	89
Strontium	9.23**	10.50	114	33.55	363
Molybdeeni	71.02*	181.00	255	578.49	815
Palladium	1.03**	0.32	31	1.03	100
Kadmium	49.45*	85.32	173	272.68	551
Tina	47.62*	14.12	29	45.14	94
Antimoni	54.83*	70.94	122	226.73	390
Barium	18.29**	21.13	115	67.52	369
Cerium	8.86*	13.41	149	42.86	475
Volframi	4.07**	8.26	187	26.41	597
Platina	0.41*	0.36	88	1.14	281
Lyijy	45.90**	64.53	141	206.24	452

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajien.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajien.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 7 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 7 + 100 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	67.40	52	4.41	7	14.09	21
Boori	1923.29	-1034	1217.97	63	3892.78	202
Natrium	2177.67	-715	477.60	22	1526.47	70
Magnesium	340.09	110	16.17	5	51.68	15
Alumiini	224.32	61	8.09	4	25.87	12
Pii	1239.18	-156	172.90	14	552.61	45
Fosfori	5340.25	-672	188.60	4	602.78	11
Kalium	451.21	-82	80.03	18	255.79	57
Kalsium	920.43	289	359.36	39	1148.55	125
Titaani	140.59	40	14.57	10	46.57	33
Vanadiini	107.80	64	7.26	7	23.20	22
Kromi	112.00	76	4.08	4	13.04	12
Mangaani	113.49	68	3.09	3	9.87	9
Rauta	1283.32	156	12.10	1	38.66	3
Koboltti	95.54	84	2.58	3	8.25	9
Nikkeli	98.98	59	3.20	3	10.24	10
Kupari	177.91	16	11.58	7	37.00	21
Sinkki	165.12	55	22.50	14	71.91	44
Arseeni	114.44	100	5.55	5	17.72	16
Strontium	93.41	77	2.20	2	7.03	8
Molybdeeni	97.01	24	11.52	12	36.83	38
Palladium	103.59	95	10.07	10	32.19	31
Kadmium	102.18	48	10.27	10	32.81	32
Tina	130.43	75	11.49	9	36.73	28
Antimoni	121.26	61	7.22	6	23.06	20
Barium	101.45	76	19.13	19	61.15	60
Cerium	89.29	74	3.53	4	11.29	13
Volframi	93.61	81	6.81	7	21.77	23
Platina	93.74	85	5.72	6	18.29	20
Lyijy	115.43	63	27.70	24	88.52	77

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 7 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 7 + 800 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/kg)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	574.77	71	42.77	7	136.70	24
Boori	4580.80	190	2058.75	45	6580.03	144
Natrium	2870.26	-12	656.68	23	2098.82	73
Magnesium	1032.93	102	41.71	4	133.31	13
Alumiini	934.81	97	13.32	1	42.56	5
Pii	1934.18	65	281.55	15	899.85	47
Fosfori	6089.41	1	158.87	3	507.76	8
Kalium	1052.18	64	94.46	9	301.92	29
Kalsium	1433.69	104	103.31	7	330.19	23
Titaani	869.90	97	58.19	7	185.98	21
Vanadiini	801.29	95	9.79	1	31.30	4
Kromi	827.70	100	13.19	2	42.14	5
Mangaani	801.73	95	10.36	1	33.12	4
Rauta	2006.23	112	127.02	6	405.96	20
Koboltti	750.40	95	24.14	3	77.16	10
Nikkeli	762.99	91	20.38	3	65.14	9
Kupari	830.26	84	27.50	3	87.88	11
Sinkki	835.60	91	7.75	1	24.77	3
Arseeni	854.65	106	50.89	6	162.64	19
Strontium	740.82	91	11.33	2	36.20	5
Molybdeeni	747.29	84	17.53	2	56.03	7
Palladium	772.47	98	94.06	12	300.61	39
Kadmium	750.43	87	26.41	4	84.40	11
Tina	806.58	95	46.58	6	148.88	19
Antimoni	816.51	95	24.02	3	76.78	9
Barium	760.58	93	27.49	4	87.85	12
Cerium	686.75	86	30.83	5	98.54	15
Volframi	725.73	89	53.88	7	172.21	24
Platina	737.73	92	69.91	9	223.43	30
Lyijy	765.67	90	28.42	4	90.84	12

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun rasvan 8 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 8			
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	11.15	10.54	95	33.70	302
Boori	1817.53*	1678.99	98	5366.27	312
Natrium	6405.96*	1055.92	16	3374.86	53
Magnesium	246.63*	43.53	18	139.12	56
Alumiini	444.89	18.73	4	59.86	13
Pii	1160.73**	108.92	9	348.13	30
Fosfori	3946.56	664.71	17	2124.49	54
Kalium	1853.79*	382.88	21	1223.74	66
Kalsium	940.73*	83.65	9	267.37	28
Titaani	143.50*	191.00	133	610.45	425
Vanadiini	73.78	94.00	127	300.45	407
Kromi	41.58	32.21	77	102.94	248
Mangaani	44.16**	9.92	22	31.71	72
Rauta	3313.76	288.47	9	921.98	28
Koboltti	3.11*	3.20	100	10.24	321
Nikkeli	34.60*	21.86	63	69.86	202
Kupari	186.17	95.36	51	304.77	164
Sinkki	96.72**	44.14	46	141.09	146
Arseeni	4.13*	2.91	69	9.30	221
Strontium	19.18**	19.86	104	63.47	331
Molybdeeni	79.14*	105.96	134	338.67	428
Palladium	1.09**	0.58	53	1.85	170
Kadmium	16.02**	29.46	184	94.16	588
Tina	43.01*	35.81	68	114.44	218
Antimoni	86.14	99.56	114	318.20	363
Barium	25.05**	16.32	65	52.17	208
Cerium	14.08	18.07	126	57.76	401
Volframi	8.57**	11.77	136	37.61	434
Platina	0.55*	0.50	91	1.60	292
Lyijy	30.90**	26.09	85	83.39	271

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 8 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 8 + 100 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	86.65	77	4.85	6	15.49	18
Boori	2218.81	406	1685.59	77	5387.35	245
Natrium	6208.35	-200	767.04	12	2451.56	39
Magnesium	348.39	103	42.12	12	134.63	39
Alumiini	536.73	93	27.68	5	88.48	16
Pii	1361.03	203	131.12	10	419.08	31
Fosfori	4302.33	360	569.60	13	1820.52	42
Kalium	2110.89	260	268.94	13	859.56	41
Kalsium	1106.19	167	63.58	6	203.21	18
Titaani	154.76	11	49.43	32	157.97	102
Vanadiini	128.31	55	38.16	30	121.97	95
Kromi	122.90	82	10.08	8	32.22	26
Mangaani	133.55	90	3.76	3	12.02	9
Rauta	3438.12	126	249.70	7	798.07	23
Koboltti	93.80	93	6.57	7	21.00	22
Nikkeli	127.57	94	14.30	11	45.71	36
Kupari	263.27	78	51.97	20	166.09	63
Sinkki	178.07	82	10.24	6	32.72	18
Arseeni	105.24	102	14.72	14	47.03	45
Strontium	100.83	83	5.16	5	16.49	16
Molybdeeni	163.82	86	89.81	55	287.03	175
Palladium	96.79	99	16.53	17	52.82	55
Kadmium	113.22	98	27.16	24	86.81	77
Tina	108.07	66	6.18	6	19.75	19
Antimoni	137.46	52	38.48	24	122.99	78
Barium	121.27	97	44.19	36	141.23	116
Cerium	95.90	84	7.18	7	22.95	24
Volframi	95.90	88	6.27	7	20.03	21
Platina	78.14	79	17.49	22	55.89	72
Lyijy	128.28	98	33.89	26	108.32	84

PremiSolviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 8 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, PremiSolv		Rasva 8 + 800 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	691.67	86	40.32	6	128.88	19
Boori	7029.22	657	1541.16	21	4925.74	68
Natrium	7128.54	91	662.17	9	2116.39	30
Magnesium	1050.37	101	60.96	6	194.83	19
Alumiini	1247.24	101	34.87	3	111.45	9
Pii	2155.67	125	144.91	7	463.14	21
Fosfori	5422.98	186	213.03	4	680.88	13
Kalium	2845.36	125	150.34	5	480.51	17
Kalsium	1941.89	126	55.97	3	178.88	9
Titaani	844.04	88	69.09	8	220.83	26
Vanadiini	786.09	90	22.98	3	73.45	9
Kromi	825.18	99	25.76	3	82.33	10
Mangaani	812.16	97	27.71	3	88.57	11
Rauta	4312.23	126	117.80	3	376.49	9
Koboltti	752.82	96	40.86	5	130.60	17
Nikkeli	786.57	95	19.12	2	61.10	8
Kupari	908.16	91	18.39	2	58.78	6
Sinkki	849.39	95	58.20	7	186.03	22
Arseeni	861.08	108	56.10	7	179.29	21
Strontium	730.34	90	46.72	6	149.32	20
Molybdeeni	759.51	86	24.61	3	78.66	10
Palladium	778.84	100	63.35	8	202.46	26
Kadmium	764.51	94	42.49	6	135.81	18
Tina	776.42	92	37.07	5	118.49	16
Antimoni	818.48	93	23.95	3	76.54	9
Barium	751.12	92	68.09	9	217.63	29
Cerium	703.41	88	43.52	6	139.09	20
Volframi	740.58	91	40.09	5	128.13	17
Platina	657.14	83	127.40	19	407.19	62
Lyijy	761.39	92	57.67	8	184.33	24



Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun rasvan 1 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

	NM 534, Ksyleeni		Rasva 1		
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Boori	5614.56**	2729.56	48.59	8917.03	158.75
Natrium	722.76**	122.83	16.98	401.27	55.49
Magnesium	3069.66	126.39	4.12	412.88	13.45
Alumiini	983.96	105.24	10.70	343.82	34.94
Pii	1441.85	698.95	48.48	2283.34	158.36
Fosfori	14330.95	516.35	3.60	1686.82	11.77
Kalium	6050.29	811.63	13.41	2651.45	43.82
Kalsium	13727.42	279.21	2.03	912.12	6.64
Titaani	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Vanadiini	0.48**	0.13	27.87	0.44	91.05
Kromi	11.05*	5.61	50.80	18.33	165.96
Mangaani	764.42	11.72	1.53	38.28	5.01
Rauta	3844.33	155.07	4.03	506.58	13.18
Koboltti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nikkeli	1.04**	2.55	244.23	8.33	797.85
Kupari	39.06**	1.36	3.49	4.45	11.40
Sinkki	289.82*	16.28	5.62	53.17	18.35
Arseeni	1.95**	0.72	38.02	2.34	124.22
Strontium	116.57	1.86	1.59	6.06	5.20
Molybdeeni	0.43**	0.18	41.00	0.57	133.94
Palladium	0.06**	0.05	88.76	0.18	289.96
Kadmium	0.34**	0.77	226.89	2.50	741.22
Tina	25.07*	1.24	4.94	4.06	16.15
Antimoni	12.73	0.74	51.37	2.43	167.82
Barium	63.83**	2.38	3.72	7.76	12.16
Cerium	60.27	1.34	2.21	4.37	7.22
Volframi	0.17**	0.10	60.33	0.34	197.10
Platina	0.02**	0.02	97.57	0.07	318.75
Lyijy	13.75**	1.69	12.31	5.53	40.22

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun rasvan 2 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		Rasva 2			
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.31**	0.98	316.23	3.12	1010.70
Boori	22283.78*	12593.48	56.53	40250.30	180.66
Natrium	4495.18**	1508.55	33.53	4821.50	107.17
Magnesium	238.25**	75.22	31.57	240.42	100.91
Alumiini	338.54**	37.18	10.98	118.82	35.10
Pii	2973.16	1760.01	59.20	5625.21	189.20
Fosfori	11537.07	1039.58	9.01	3322.63	28.80
Kalium	3427.79*	755.22	22.03	2413.77	70.42
Kalsium	3089.78	531.27	17.19	1698.00	54.96
Titaani	90.13**	114.69	127.24	366.55	406.69
Vanadiini	1.15**	0.39	33.71	1.24	107.74
Kromi	36.38*	7.52	20.67	24.04	66.07
Mangaani	63.06**	9.97	15.81	31.87	50.54
Rauta	10558.45	969.97	9.19	3100.15	29.36
Koboltti	0.42	0.88	211.19	2.80	674.99
Nikkeli	7.66**	10.47	136.65	33.46	436.74
Kupari	95.79**	12.85	13.41	41.06	42.87
Sinkki	162.09**	29.09	17.95	92.99	57.37
Arseeni	31.82	5.73	17.99	18.31	57.49
Strontium	39.89*	3.79	9.51	12.12	30.38
Molybdeeni	1.97**	0.88	44.53	2.81	142.32
Palladium	0.37**	0.19	50.99	0.61	162.98
Kadmium	4.38**	8.06	183.91	25.76	587.78
Tina	94.65	8.20	8.66	26.21	27.69
Antimoni	48.85	4.96	41.07	15.87	131.27
Barium	58.85**	16.10	27.36	51.46	87.45
Cerium	38.52*	3.31	8.61	10.58	27.51
Volframi	0.04**	0.05	109.72	0.14	350.68
Platina	0.20**	0.18	91.92	0.59	293.78
Lyijy	32.85**	14.40	43.85	46.03	140.15

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajien.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajien.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun rasvan 3 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni	Rasva 3				
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Boori	6953.37**	6080.30	87.44	19433.39	279.46
Natrium	10460.54**	346.33	3.32	1106.91	10.61
Magnesium	210.64**	14.74	7.00	47.12	22.37
Alumiini	5.79**	6.32	109.19	20.21	348.98
Pii	894.52*	944.86	105.63	3019.89	337.60
Fosfori	13346.77	299.65	2.25	957.72	7.18
Kalium	5140.66*	316.84	6.16	1012.64	19.70
Kalsium	1705.62*	174.67	10.24	558.27	32.73
Titaani	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Vanadiini	1.62**	0.68	41.64	2.16	133.09
Kromi	1.14**	0.28	24.96	0.91	79.79
Mangaani	0.36**	1.14	316.23	3.65	1010.70
Rauta	50.49*	3.40	6.73	10.85	21.49
Koboltti	0.46	1.45	0.00	4.63	0.00
Nikkeli	0.25**	0.78	305.95	2.49	977.87
Kupari	62.75**	1.88	2.99	6.00	9.56
Sinkki	21.33**	25.18	118.03	80.47	377.24
Arseeni	5.40**	0.79	14.53	2.51	46.44
Strontium	1.92**	0.61	31.75	1.95	101.49
Molybdeeni	0.39**	0.68	173.04	2.18	553.06
Palladium	0.26**	0.24	94.24	0.78	301.21
Kadmium	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Tina	1.50**	1.48	101.58	4.74	324.67
Antimoni	5.25**	1.19	49.41	3.80	157.93
Barium	3.60**	3.06	85.03	9.79	271.76
Cerium	0.03**	0.09	294.90	0.28	942.54
Volframi	0.05**	0.07	167.90	0.22	536.64
Platina	0.20**	0.28	140.33	0.90	448.50
Lyijy	5.48**	6.16	98.35	19.69	314.34

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun rasvan 4 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		Rasva 4			
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Boori	2289.27**	999.10	43.40	3193.25	138.70
Natrium	0.23**	0.72	105.41	2.30	336.90
Magnesium	55.94**	4.77	8.53	15.26	27.27
Alumiini	2.02**	2.35	116.43	7.52	372.14
Pii	396.52*	199.47	50.31	637.54	160.78
Fosfori	3.87**	6.83	176.57	21.84	564.35
Kalium	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Kalsium	70.96**	53.09	74.82	169.67	239.12
Titaani	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Vanadiini	0.02**	0.06	241.35	0.18	771.38
Kromi	0.60**	0.70	117.27	2.25	374.82
Mangaani	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Rauta	4.76**	1.74	36.59	5.57	116.95
Koboltti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nikkeli	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Kupari	6.99**	2.08	29.73	6.64	95.01
Sinkki	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Arseeni	0.91**	0.50	54.32	1.59	173.61
Strontium	1.25**	0.39	31.06	1.24	99.27
Molybdeeni	0.22**	0.24	113.68	0.78	363.33
Palladium	0.15**	0.11	70.22	0.35	224.45
Kadmium	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Tina	0.08**	0.15	222.45	0.47	710.96
Antimoni	0.02**	0.06	257.97	0.20	824.49
Barium	0.61**	0.83	135.09	2.64	431.75
Cerium	0.00**	0.01	63.65	0.02	203.44
Volframi	0.02**	0.03	124.91	0.08	399.23
Platina	0.06**	0.06	95.76	0.20	306.05
Lyijy	0.08**	0.20	246.34	0.63	787.32

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajien.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajien.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun rasvan 5 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		Rasva 5			
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.00**	0.00	0	0.00	0
Boori	2532.46**	803.09	31	2566.77	100
Natrium	2501.82*	208.69	8	666.99	27
Magnesium	967.68*	54.02	6	172.64	18
Alumiini	2.75**	3.12	114	9.99	363
Pii	183.37**	198.63	108	634.86	346
Fosfori	5548.52	136.72	2	436.98	8
Kalium	245.76**	119.85	19	383.04	60
Kalsium	2409.79	120.54	5	385.26	16
Titaani	124.34**	126.69	102	404.91	326
Vanadiini	0.00**	0.01	316	0.04	1011
Kromi	0.89**	0.43	48	1.36	153
Mangaani	9.00**	3.18	35	10.16	113
Rauta	22.85*	3.55	16	11.33	50
Koboltti	0.00	0.00	0	0.00	0
Nikkeli	3.81**	6.90	181	22.04	578
Kupari	0.00**	0.00	0	0.00	0
Sinkki	23.77**	6.28	26	20.07	84
Arseeni	0.83**	0.34	41	1.09	131
Strontium	7.29**	0.82	11	2.63	36
Molybdeeni	0.08**	0.07	88	0.21	280
Palladium	0.08**	0.07	91	0.22	291
Kadmium	1.22**	2.75	226	8.79	721
Tina	0.37**	0.46	162	1.47	517
Antimoni	0.10**	0.07	131	0.22	420
Barium	7.10**	2.23	31	7.13	100
Cerium	0.18**	0.23	129	0.72	414
Volframi	0.00**	0.00	0	0.00	0
Platina	0.01**	0.01	148	0.03	474
Lyijy	0.74**	1.22	165	3.90	528

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 5 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

<b>NM 534, Ksyleeni</b>		<b>Rasva 5 + 100 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/l)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	40.89	42	8.85	22	28.28	69
Boori	1948.16	-594	669.26	36	2139.04	114
Natrium	2383.15	-121	178.62	7	570.90	24
Magnesium	1010.10	43	21.91	2	70.02	7
Alumiini	82.56	81	7.86	10	25.13	30
Pii	16.19	-170	30.43	188	97.24	601
Fosfori	5115.46	-440	124.04	2	396.44	8
Kalium	138.00	-110	87.35	65	279.18	207
Kalsium	2266.64	-146	82.59	4	263.97	12
Titaani	73.92	-51	80.16	108	256.21	347
Vanadiini	79.94	81	3.46	4	11.07	14
Kromi	93.65	94	1.40	1	4.48	5
Mangaani	99.66	92	1.14	1	3.65	4
Rauta	109.66	88	6.43	6	20.56	19
Koboltti	86.24	92	1.48	2	4.74	5
Nikkeli	90.42	88	1.94	2	6.19	7
Kupari	83.87	85	0.80	1	2.57	3
Sinkki	117.94	96	2.13	2	6.80	6
Arseeni	91.39	95	2.01	2	6.42	7
Strontium	76.37	73	17.67	23	56.49	74
Molybdeeni	64.90	66	9.25	14	29.57	46
Palladium	95.68	92	1.70	2	5.43	6
Kadmium	82.73	88	3.15	4	10.06	12
Tina	76.01	73	14.09	19	45.03	59
Antimoni	79.60	81	16.76	21	53.55	67
Barium	77.62	72	23.54	30	75.25	97
Cerium	76.07	83	9.29	12	29.68	39
Volframi	73.10	75	15.61	21	49.90	68
Platina	91.40	103	1.89	2	6.04	7
Lyijy	80.61	81	20.21	25	64.60	80

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 5 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni	Rasva 5 + 800 µg/kg					
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	739.41	86	91.75	12	293.24	40
Boori	5835.92	390	834.76	15	2668.01	49
Natrium	3559.29	125	288.17	8	921.02	26
Magnesium	1861.76	105	62.16	3	198.66	11
Alumiini	768.50	90	80.83	11	258.34	34
Pii	940.54	89	367.03	39	1173.06	125
Fosfori	6344.20	94	289.59	5	925.58	15
Kalium	769.79	62	57.05	7	182.35	24
Kalsium	3258.27	100	135.79	4	433.99	13
Titaani	970.28	100	136.08	14	434.92	45
Vanadiini	770.03	91	39.64	5	126.69	16
Kromi	853.81	101	17.60	2	56.25	7
Mangaani	826.27	96	33.10	4	105.79	13
Rauta	821.40	94	40.93	5	130.82	16
Koboltti	811.99	95	31.92	4	102.02	13
Nikkeli	825.86	97	24.17	3	77.25	9
Kupari	772.83	91	42.75	6	136.62	18
Sinkki	833.94	96	42.06	5	134.42	16
Arseeni	870.15	101	37.07	4	118.49	14
Strontium	781.45	89	17.94	2	57.33	7
Molybdeeni	708.07	84	87.62	12	280.06	40
Palladium	779.22	91	28.66	4	91.60	12
Kadmium	755.95	89	65.07	9	207.99	28
Tina	797.01	94	36.20	5	115.71	15
Antimoni	799.72	94	28.72	4	91.78	11
Barium	789.74	92	30.46	4	97.34	12
Cerium	791.93	92	39.83	5	127.32	16
Volframi	746.50	88	46.77	6	149.47	20
Platina	782.29	91	36.99	5	118.23	15
Lyijy	755.17	89	66.18	9	211.51	28

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun rasvan 6 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

	NM 534, Ksyleeni		Rasva 6		
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.00**	0.00	0	0.00	0
Boori	6316.27**	1297.73	22	4147.70	69
Natrium	330.75**	124.13	37	396.72	117
Magnesium	34.27**	25.73	75	82.23	240
Alumiini	1.50**	1.77	118	5.66	378
Pii	712.25*	659.09	93	2106.55	296
Fosfori	237.21**	21.01	9	67.14	28
Kalium	0.00**	10.50	4	33.57	14
Kalsium	60.35**	51.52	85	164.67	273
Titaani	36.24**	43.97	121	140.54	388
Vanadiini	0.08**	0.13	161	0.43	515
Kromi	4.75**	0.77	16	2.45	52
Mangaani	0.00**	0.00	0	0.00	0
Rauta	69.48**	13.51	19	43.18	62
Koboltti	0.00	0.00	0	0.00	0
Nikkeli	0.93**	2.93	316	9.35	1011
Kupari	0.00**	0.00	0	0.00	0
Sinkki	10.54**	19.26	183	61.56	584
Arseeni	0.73**	0.53	73	1.71	233
Strontium	0.00**	0.00	0	0.00	0
Molybdeeni	0.74**	0.25	33	0.79	107
Palladium	0.12**	0.11	86	0.34	274
Kadmium	0.00**	0.00	0	0.00	0
Tina	0.80**	0.55	69	1.76	219
Antimoni	0.43**	0.23	124	0.74	397
Barium	0.06**	0.14	235	0.43	751
Cerium	2.86**	0.32	11	1.01	36
Volframi	0.00**	0.02	316	0.05	1011
Platina	0.01**	0.01	140	0.05	448
Lyijy	0.10**	0.29	283	0.92	905

\* Pitoisuus on alle määritysrajan.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajan.



Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 6 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

	<b>NM 534, Ksyleeni</b>					
	<b>Rasva 6 + 100 µg/kg</b>					
	<b>Pitoisuus</b>	<b>Saanto-</b>	<b>Keski-</b>	<b>RSD</b>	<b>toistettavuus,</b>	
	<b>(µg/l)</b>	<b>prosentti</b>	<b>hajonta</b>	<b>(%)</b>	<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	8.77	9	9.48	108	30.29	345
Boori	4720.61	-1645	1006.11	21	3215.65	68
Natrium	374.98	46	185.46	49	592.74	157
Magnesium	89.72	57	12.06	13	38.55	43
Alumiini	84.18	85	2.34	3	7.49	9
Pii	383.80	-339	110.57	29	353.38	92
Fosfori	280.50	45	12.17	4	38.90	14
Kalium	0.00	0	0.00	0	0.00	0
Kalsium	143.09	85	23.79	17	76.04	53
Titaani	0.00	-37	0.00	0	0.00	0
Vanadiini	85.48	88	3.24	4	10.37	12
Kromi	94.76	93	2.09	2	6.67	7
Mangaani	78.55	81	2.78	4	8.88	11
Rauta	149.78	83	27.71	19	88.58	59
Koboltti	68.52	74	2.48	4	7.92	12
Nikkeli	76.48	78	3.45	5	11.03	14
Kupari	80.85	83	3.50	4	11.17	14
Sinkki	87.24	79	5.51	6	17.61	20
Arseeni	84.66	89	1.51	2	4.83	6
Strontium	84.17	90	2.76	3	8.83	10
Molybdeeni	84.77	87	4.55	5	14.54	17
Palladium	101.74	99	2.94	3	9.40	9
Kadmium	73.03	80	4.19	6	13.39	18
Tina	96.34	93	4.53	5	14.47	15
Antimoni	99.48	102	5.44	5	17.40	17
Barium	93.32	96	10.72	11	34.27	37
Cerium	91.33	98	2.64	3	8.45	9
Volframi	96.22	100	3.99	4	12.76	13
Platina	96.66	110	1.76	2	5.64	6
Lyijy	103.87	107	3.20	3	10.23	10

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 6 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		Rasva 6 + 800 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	641.21	74	66.11	10	211.31	33
Boori	7441.13	131	1111.73	16	3553.21	51
Natrium	1004.77	79	95.04	9	303.77	30
Magnesium	808.61	90	18.52	2	59.18	7
Alumiini	867.31	101	14.50	2	46.34	5
Pii	1243.42	62	524.00	42	1674.76	135
Fosfori	1077.62	98	75.70	7	241.95	22
Kalium	397.37	46	102.66	26	328.11	84
Kalsium	912.21	99	63.26	7	202.18	22
Titaani	823.80	92	113.74	14	363.52	44
Vanadiini	834.49	97	50.39	6	161.06	19
Kromi	882.90	102	39.25	4	125.46	14
Mangaani	834.27	97	16.52	2	52.81	6
Rauta	921.15	99	35.51	4	113.49	12
Koboltti	786.13	91	23.13	3	73.94	9
Nikkeli	804.21	94	27.78	3	88.80	11
Kupari	798.53	93	22.04	3	70.45	9
Sinkki	791.13	91	18.66	2	59.65	8
Arseeni	864.75	100	46.79	5	149.53	17
Strontium	837.08	95	25.96	3	82.98	10
Molybdeeni	859.89	100	28.38	3	90.70	11
Palladium	838.60	97	17.95	2	57.38	7
Kadmium	796.01	93	20.06	3	64.10	8
Tina	888.44	103	12.33	1	39.41	4
Antimoni	894.80	104	15.34	2	49.03	5
Barium	892.25	104	17.23	2	55.08	6
Cerium	889.00	101	11.74	1	37.51	4
Volframi	831.66	97	16.71	2	53.41	6
Platina	836.29	96	13.12	2	41.95	5
Lyijy	862.89	101	28.96	3	92.55	11

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun rasvan 7 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		Rasva 7			
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	10.55**	23.68	224.44	75.68	717.33
Boori	7877.34**	3110.19	40.42	9940.56	129.19
Natrium	1412.46**	116.19	8.24	371.35	26.33
Magnesium	290.34**	18.40	6.34	58.82	20.26
Alumiini	133.44**	8.88	6.65	28.38	21.27
Pii	1624.46	171.21	10.54	547.21	33.69
Fosfori	6363.11	271.02	4.26	866.21	13.61
Kalium	299.72**	51.30	17.24	163.97	55.09
Kalsium	497.93*	21.33	4.28	68.16	13.69
Titaani	268.76**	91.37	34.00	292.03	108.66
Vanadiini	0.77**	0.19	24.71	0.61	78.98
Kromi	5.98**	0.70	11.70	2.24	37.40
Mangaani	7.91**	6.06	76.59	19.36	244.80
Rauta	1322.17**	33.76	2.55	107.92	8.16
Koboltti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nikkeli	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Kupari	71.99**	7.14	9.92	22.83	31.71
Sinkki	30.06**	8.82	29.33	28.17	93.74
Arseeni	4.98*	0.54	10.86	1.72	34.72
Strontium	2.04**	0.41	20.30	1.32	64.89
Molybdeeni	1.44*	0.64	44.61	2.06	142.57
Palladium	0.12**	0.08	72.05	0.27	230.28
Kadmium	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Tina	31.62*	1.59	5.03	5.08	16.06
Antimoni	15.79	0.84	14.62	2.69	46.74
Barium	3.14**	1.58	50.46	5.06	161.28
Cerium	0.07**	0.08	115.90	0.25	370.43
Volframi	0.03**	0.05	184.31	0.16	589.07
Platina	0.02**	0.02	162.82	0.08	520.39
Lyijy	2.81**	2.98	105.93	9.52	338.56

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 7 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni	Rasva 7 + 100 µg/kg					
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	76.22	68	13.62	18	43.52	57
Boori	6827.48	-1070	2691.15	39	8601.24	126
Natrium	1638.24	230	312.36	19	998.34	61
Magnesium	320.44	31	19.09	6	61.00	19
Alumiini	215.59	84	7.36	3	23.53	11
Pii	1161.74	-472	86.75	7	277.25	24
Fosfori	5014.47	-1375	126.67	3	404.85	8
Kalium	184.07	-118	94.24	51	301.22	164
Kalsium	512.84	15	25.86	5	82.65	16
Titaani	132.73	-139	61.81	47	197.55	149
Vanadiini	91.21	92	3.68	4	11.76	13
Kromi	104.47	100	3.17	3	10.14	10
Mangaani	100.65	95	1.79	2	5.73	6
Rauta	1269.82	-53	25.82	2	82.52	6
Koboltti	78.49	84	1.66	2	5.31	7
Nikkeli	82.61	84	1.59	2	5.09	6
Kupari	153.12	83	3.25	2	10.38	7
Sinkki	122.89	95	5.27	4	16.83	14
Arseeni	101.14	101	2.60	3	8.32	8
Strontium	82.62	85	3.10	4	9.90	12
Molybdeeni	84.11	84	6.09	7	19.45	23
Palladium	105.27	101	3.35	3	10.69	10
Kadmium	82.64	89	3.23	4	10.34	13
Tina	125.38	91	7.88	6	25.19	20
Antimoni	114.26	101	7.25	6	23.16	20
Barium	92.16	91	8.54	9	27.29	30
Cerium	84.53	93	1.78	2	5.68	7
Volframi	92.76	95	5.55	6	17.73	19
Platina	101.50	114	4.09	4	13.08	13
Lyijy	106.61	106	6.39	6	20.42	19

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 7 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		Rasva 7 + 800 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	1002.08	115	109.36	11	349.54	35
Boori	9046.02	137	1207.55	15	3859.48	48
Natrium	2475.57	125	308.62	12	986.39	40
Magnesium	1255.05	113	73.21	6	234.00	19
Alumiini	1168.79	122	67.52	6	215.79	18
Pii	2490.66	102	264.41	11	845.08	34
Fosfori	7667.00	153	535.77	7	1712.40	22
Kalium	976.23	79	48.18	5	153.98	16
Kalsium	1636.51	134	95.37	6	304.82	19
Titaani	1371.92	130	215.77	16	689.63	50
Vanadiini	900.36	106	64.32	7	205.58	23
Kromi	1036.79	121	84.11	8	268.82	26
Mangaani	929.94	108	42.62	5	136.22	15
Rauta	2355.52	121	192.65	8	615.73	26
Koboltti	857.00	100	47.41	6	151.52	18
Nikkeli	844.21	99	51.52	6	164.66	20
Kupari	860.78	93	23.23	3	74.25	9
Sinkki	900.39	102	35.54	4	113.58	13
Arseeni	1094.54	127	81.77	8	261.34	24
Strontium	839.88	96	116.48	14	372.29	44
Molybdeeni	826.15	97	74.39	9	237.76	29
Palladium	913.80	106	73.91	8	236.21	26
Kadmium	810.00	95	33.75	4	107.87	13
Tina	937.47	106	111.45	12	356.22	38
Antimoni	902.25	104	105.94	12	338.60	37
Barium	833.45	98	145.31	17	464.41	56
Cerium	817.80	94	67.72	8	216.44	27
Volframi	794.88	93	134.50	17	429.87	54
Platina	889.29	103	78.60	9	251.22	28
Lyijy	736.34	86	129.42	18	413.63	56

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun rasvan 8 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

NM 534, Ksyleeni		Rasva 8			
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	0.89**	2.62	294.10	8.36	939.99
Boori	7001.55**	3866.58	54.25	12358.06	173.38
Natrium	5851.65*	293.34	5.01	937.55	16.00
Magnesium	302.08*	12.31	4.08	39.34	13.02
Alumiini	448.89*	24.16	5.38	77.22	17.20
Pii	1373.53	196.63	14.32	628.47	45.76
Fosfori	4798.85	413.08	8.61	1320.24	27.51
Kalium	2072.27*	56.35	2.72	180.09	8.68
Kalsium	1116.31*	83.82	7.51	267.90	24.00
Titaani	275.02**	74.54	27.10	238.24	86.63
Vanadiini	2.38*	0.52	21.76	1.65	69.56
Kromi	12.59*	0.82	6.54	2.63	20.91
Mangaani	23.70**	6.37	26.85	20.34	85.82
Rauta	3511.41	211.11	6.01	674.73	19.22
Koboltti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nikkeli	13.21**	12.36	93.55	39.51	299.00
Kupari	105.43**	1.35	1.28	4.32	4.10
Sinkki	50.29**	8.35	16.60	26.68	53.06
Arseeni	5.76*	1.90	32.85	6.06	104.99
Strontium	5.71**	0.61	10.70	1.95	34.18
Molybdeeni	10.51**	9.02	85.81	28.82	274.25
Palladium	0.17**	0.11	64.48	0.35	206.09
Kadmium	0.00**	0.00	0.00	0.00	0.00
Tina	6.46**	1.13	17.44	3.62	55.75
Antimoni	3.64*	0.65	19.52	2.09	62.39
Barium	13.24**	5.93	44.80	18.96	143.19
Cerium	0.52**	0.16	31.11	0.52	99.45
Volframi	0.19**	0.17	96.44	0.55	308.23
Platina	0.32**	0.65	205.90	2.08	658.07
Lyijy	4.02**	4.75	118.61	15.18	379.09

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 8 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

	<b>NM 534, Ksyleeni</b>					
	<b>Rasva 8 + 100 µg/kg</b>					
	<b>Pitoisuus</b>	<b>Saanto-</b>	<b>Keski-</b>	<b>RSD</b>	<b>toistettavuus,</b>	
	<b>(µg/l)</b>	<b>prosentti</b>	<b>hajonta</b>	<b>(%)</b>	<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	65.43	67	4.74	7	15.15	23
Boori	4884.30	-2171	2745.88	56	8776.17	180
Natrium	5588.86	-269	337.41	6	1078.40	19
Magnesium	360.72	60	11.37	3	36.32	10
Alumiini	522.19	75	11.94	2	38.16	7
Pii	1167.67	-211	88.61	8	283.22	24
Fosfori	4382.56	-427	275.14	6	879.38	20
Kalium	2006.00	-68	116.03	6	370.84	18
Kalsium	1084.18	-33	54.83	5	175.24	16
Titaani	110.37	-169	53.80	49	171.94	156
Vanadiini	96.32	96	2.93	3	9.35	10
Kromi	111.43	101	9.22	8	29.46	26
Mangaani	120.80	100	3.09	3	9.88	8
Rauta	3374.47	-140	63.72	2	203.64	6
Koboltti	86.11	93	1.49	2	4.77	6
Nikkeli	104.97	94	3.53	3	11.27	11
Kupari	196.62	93	5.86	3	18.74	10
Sinkki	150.67	103	4.01	3	12.82	9
Arseeni	101.47	101	6.79	7	21.69	21
Strontium	83.90	83	6.33	8	20.22	24
Molybdeeni	86.04	77	4.81	6	15.37	18
Palladium	100.42	97	1.51	2	4.83	5
Kadmium	84.67	92	1.98	2	6.33	7
Tina	96.04	87	6.23	6	19.90	21
Antimoni	96.29	95	6.99	7	22.35	23
Barium	88.45	77	13.06	15	41.74	47
Cerium	80.71	89	4.14	5	13.24	16
Volframi	83.21	86	8.03	10	25.67	31
Platina	92.19	104	1.68	2	5.37	6
Lyijy	96.17	94	10.70	11	34.21	36

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun rasvan 8 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

<b>NM 534, Ksyleeni</b>		<b>Rasva 8 + 800 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/l)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Litium	925.89	94	19.38	2	61.93	7
Boori	8611.40	-5	690.26	8	2206.15	26
Natrium	6812.28	82	206.36	3	659.56	10
Magnesium	1239.45	96	35.12	3	112.24	9
Alumiini	1453.98	102	36.57	3	116.88	8
Pii	2150.39	86	105.87	5	338.38	16
Fosfori	5419.08	63	144.85	3	462.94	9
Kalium	2860.03	76	55.85	2	178.49	6
Kalsium	1998.01	92	46.40	2	148.30	7
Titaani	992.06	86	74.17	7	237.05	24
Vanadiini	1005.46	100	25.13	2	80.33	8
Kromi	1006.41	100	21.28	2	68.01	7
Mangaani	987.19	97	24.14	2	77.17	8
Rauta	4302.78	80	101.67	2	324.95	8
Koboltti	890.48	96	21.63	2	69.15	8
Nikkeli	933.59	93	19.06	2	60.91	7
Kupari	1019.57	92	18.19	2	58.14	6
Sinkki	1014.96	98	22.45	2	71.76	7
Arseeni	983.50	103	22.22	2	71.01	7
Strontium	880.95	92	20.95	2	66.96	8
Molybdeeni	945.46	95	19.59	2	62.60	7
Palladium	988.03	95	18.91	2	60.44	6
Kadmium	914.54	100	19.46	2	62.21	7
Tina	978.76	95	22.24	2	71.09	7
Antimoni	977.93	102	20.62	2	65.89	7
Barium	928.34	96	23.02	2	73.57	8
Cerium	791.51	88	15.87	2	50.74	6
Volframi	870.04	92	20.21	2	64.60	7
Platina	906.01	104	16.06	2	51.34	6
Lyijy	928.00	98	21.31	2	68.12	7



Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun TOP:n 1 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

[ ] Laimennuskerroin on 300.

NM 534, Ksyleeni		TOP 1			
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	736.84	22.90	3	73.18	10
Boori	10491.67**	3448.38	33	11021.44	105
Natrium	[227547.95]	12646.06	6	40418.35	18
Magnesium	1318.88	67.23	5	214.88	16
Alumiini	2228.72	55.35	2	176.91	8
Pii	[44670.77]	3368.64	8	10766.59	24
Fosfori	[31180.05]	1230.52	4	3932.91	13
Kalium	[22677.51]	2955.68	13	9446.72	42
Kalsium	9697.97	790.47	8	2526.44	26
Titaani	1073.40	54.27	5	173.45	16
Vanadiini	1044.79	19.01	2	60.76	6
Kromi	1188.24	13.34	1	42.62	4
Mangaani	1674.52	60.88	4	194.57	12
Rauta	[36069.34]	2171.92	6	6941.72	19
Koboltti	768.66	13.21	2	42.22	6
Nikkeli	1039.31	11.12	1	35.54	3
Kupari	977.91	11.08	1	35.41	4
Sinkki	1487.87	34.08	2	108.92	7
Arseeni	929.59	19.20	2	61.36	7
Strontium	703.74	11.30	2	36.12	5
Molybdeeni	956.02	18.48	2	59.08	6
Palladium	912.39	16.67	2	53.26	6
Kadmium	669.88	8.28	1	26.48	4
Tina	924.26	22.81	2	72.90	8
Antimoni	917.38	22.70	2	72.55	8
Barium	930.27	16.21	2	51.82	6
Cerium	784.21	13.54	2	43.27	6
Volframi	833.57	20.79	2	66.45	8
Platina	846.58	22.15	3	70.81	8
Lyijy	675.99	20.11	3	64.26	10

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun TOP:n 1 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%). Natriumin, piin, fosforin, kaliumin ja raudan mittaamiseksi näytettä on laimennettu 1:300, ja spiikattu suuremmalla pitoisuudella. Mittaustulokset seuraavassa liitteessä (liite 63)

NM 534, Ksyleeni		TOP 1 + 100 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	75.13	40	10.63	14	33.96	45
Boori	5701.99	-1811	3710.75	65	11860.01	207
Magnesium	707.94	-92	58.05	8	185.53	26
Alumiini	1463.51	-176	58.09	4	185.65	13
Kalsium	9793.71	-1887	704.57	7	2251.88	23
Titaani	244.72	42	102.87	42	328.78	134
Vanadiini	204.79	41	17.62	9	56.31	27
Kromi	371.55	16	26.24	7	83.86	23
Mangaani	1121.59	-145	58.84	5	188.05	17
Koboltti	88.93	41	17.00	19	54.35	61
Nikkeli	260.53	28	20.46	8	65.39	25
Kupari	193.24	37	17.10	9	54.65	28
Sinkki	886.30	-122	40.20	5	128.49	14
Arseeni	114.77	50	19.11	17	61.07	53
Strontium	109.58	23	15.31	14	48.94	45
Molybdeeni	151.17	40	14.07	9	44.97	30
Palladium	77.45	56	17.43	23	55.71	72
Kadmium	62.60	36	15.47	25	49.43	79
Tina	89.68	50	16.17	18	51.68	58
Antimoni	85.72	52	15.85	19	50.66	60
Barium	189.77	10	20.10	11	64.23	34
Cerium	67.74	45	14.60	22	46.68	69
Volframi	75.96	48	14.95	20	47.77	63
Platina	72.29	51	15.91	22	50.84	70
Lyijy	105.53	19	19.75	19	63.11	60

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun TOP:n 1 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%). Laimennuskerroin on 300

	<b>NM 534, Ksyleeni</b>					
	<b>TOP 1 + 800 µg/kg</b>					
	<b>Pitoisuus (µg/l)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Natrium	210778.08	-1823	28790.37	14	92017.55	44
Pii	39935.74	-515	6976.69	17	22298.36	56
Fosfori	28062.81	-339	4570.43	16	14607.65	52
Kalium	21218.30	-159	3354.07	16	10720.03	51
Rauta	34081.91	-216	5178.73	15	16551.86	49

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun TOP:n 1 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%). Natriumin, piin, fosforin, kaliumin ja raudan mittaamiseksi näytettä on laimennettu 1:300, ja spiikattu suuremmalla pitoisuudella. Mittaustulokset seuraavassa liitteessä (liite 65)

NM 534, Ksyleeni	TOP 1 + 800 µg/kg					
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	736.84	82	22.90	3	73.18	10
Boori	10491.67	236	3448.38	33	11021.44	105
Magnesium	1318.88	53	67.23	5	214.88	16
Alumiini	2228.72	56	55.35	2	176.91	8
Kalsium	9697.97	-319	790.47	8	2526.44	26
Titaani	1073.40	99	54.27	5	173.45	16
Vanadiini	1044.79	100	19.01	2	60.76	6
Kromi	1188.24	93	13.34	1	42.62	4
Mangaani	1674.52	38	60.88	4	194.57	12
Koboltti	768.66	87	13.21	2	42.22	6
Nikkeli	1039.31	91	11.12	1	35.54	3
Kupari	977.91	93	11.08	1	35.41	4
Sinkki	1487.87	47	34.08	2	108.92	7
Arseeni	929.59	99	19.20	2	61.36	7
Strontium	703.74	73	11.30	2	36.12	5
Molybdeeni	956.02	96	18.48	2	59.08	6
Palladium	912.39	107	16.67	2	53.26	6
Kadmium	669.88	73	8.28	1	26.48	4
Tina	924.26	101	22.81	2	72.90	8
Antimoni	917.38	103	22.70	2	72.55	8
Barium	930.27	84	16.21	2	51.82	6
Cerium	784.21	89	13.54	2	43.27	6
Volframi	833.57	95	20.79	2	66.45	8
Platina	846.58	98	22.15	3	70.81	8
Lyijy	675.99	66	20.11	3	64.26	10

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 1800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun TOP:n 1 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%). Laimennuskerroin on 300

<b>NM 534, Ksyleeni</b>		<b>TOP 1 + 1800 µg/kg</b>				
	<b>Pitoisuus (µg/l)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Natrium	204110.96	-1089	9533.10	5	30468.95	15
Pii	41241.24	-159	3208.31	8	10254.14	25
Fosfori	28851.66	-108	1352.00	5	4321.17	15
Kalium	20960.56	-80	1826.47	9	5837.64	28
Rauta	33172.56	-135	2490.48	8	7959.89	24

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun TOP:n 2 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

	NM 534, Ksyleeni		TOP 2		
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	3.76	4.01	107	12.82	341
Boori	5948.43**	2490.28	42	7959.26	133
Natrium	[332685.15**]	29999.14	9	95880.92	29
Magnesium	2228.40	88.69	4	283.48	13
Alumiini	2336.48	33.35	1	106.60	5
Pii	[115795.02]	7316.58	6	23384.68	20
Fosfori	[65760.60]	5066.83	8	16194.22	25
Kalium	[41199.18]	6670.50	16	21319.72	52
Kalsium	4131.13	279.98	7	894.86	22
Titaani	158.13**	42.93	27	137.20	87
Vanadiini	352.12	3.29	1	10.51	3
Kromi	211.92	2.85	1	9.11	4
Mangaani	3476.87	31.66	1	101.19	3
Rauta	[51058.00]	2909.93	6	9300.48	18
Koboltti	10.59	0.91	9	2.92	28
Nikkeli	134.75*	2.32	2	7.41	5
Kupari	100.69**	2.14	2	6.84	7
Sinkki	1103.07	30.51	3	97.50	9
Arseeni	222.38	2.98	1	9.51	4
Strontium	22.77**	2.89	13	9.23	41
Molybdeeni	54.68	0.44	1	1.42	3
Palladium	0.40**	0.23	58	0.74	185
Kadmium	3.16**	3.10	98	9.92	314
Tina	6.40**	1.00	17	3.21	53
Antimoni	4.98*	0.92	27	2.94	85
Barium	96.51*	11.08	11	35.40	37
Cerium	1.19**	0.20	17	0.64	54
Volframi	1.44*	0.06	4	0.19	13
Platina	0.08**	0.11	134	0.36	428
Lyijy	46.63**	18.40	39	58.82	126

\* Pitoisuus on alle määrittämissä rajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajan.

[] Laimennuskerroin on 300.

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 100 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun TOP:n 2 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%). Natriumin, piin, fosforin, kaliumin ja raudan mittaamiseksi näytettä on laimennettu 1:300, ja spiikattu suuremmalla pitoisuudella. Mittaustulokset seuraavassa liitteessä (liite 68)

NM 534, Ksyleeni		TOP 2 + 100 µg/kg				
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	75.95	51	14.86	20	47.49	63
Boori	5142.40	-551	2505.07	49	8006.52	155
Magnesium	2241.01	9	34.87	2	111.45	5
Alumiini	2400.97	44	33.68	1	107.64	4
Kalsium	4013.87	-80	80.34	2	256.76	6
Titaani	254.61	66	85.35	34	272.80	107
Vanadiini	421.13	47	11.38	3	36.36	9
Kromi	282.73	48	14.50	5	46.33	16
Mangaani	3510.92	23	24.64	1	78.74	2
Koboltti	77.27	48	16.06	21	51.34	66
Nikkeli	202.51	46	15.07	7	48.16	24
Kupari	168.31	46	15.08	9	48.18	29
Sinkki	1128.68	17	18.56	2	59.33	5
Arseeni	292.32	48	8.65	3	27.66	9
Strontium	84.85	45	15.53	18	49.64	59
Molybdeeni	120.52	45	14.41	12	46.06	38
Palladium	73.55	53	17.42	24	55.69	76
Kadmium	73.96	48	15.69	21	50.15	68
Tina	77.34	48	16.31	21	52.13	67
Antimoni	76.55	50	16.11	21	51.49	67
Barium	156.11	41	18.08	12	57.78	37
Cerium	65.63	45	15.01	23	47.97	73
Volframi	67.56	47	16.73	25	53.46	79
Platina	67.40	48	16.64	25	53.17	79
Lyijy	117.34	48	22.66	19	72.44	62

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun TOP:n 2 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%). Laimennuskerroin on 300

NM 534	TOP 2 + 800 µg/kg					
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Natrium	328852.65	-414	19837.62	6	63403.47	19
Pii	115279.39	-56	7473.84	6	23887.32	21
Fosfori	68634.79	310	5949.93	9	19016.71	28
Kalium	39776.15	-154	4013.08	10	12826.28	32
Rauta	51986.18	100	3024.57	6	9666.91	19



Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun TOP:n 2 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%). Natriumin, piin, fosforin, kaliumin ja raudan mittaamiseksi näytettä on laimennettu 1:300, ja spiikattu suuremmalla pitoisuudella. Mittaustulokset seuraavassa liitteessä (liite 70)

NM 534, Ksyleeni	TOP 2 + 800 µg/kg					
	Pitoisuus (µg/l)	Saanto- prosentti	Keski- hajonta	RSD (%)	toistettavuus, r r%	
Litium	1180.01	133	954.95	81	3052.13	259
Boori	332634.83	35979	1018855.03	288	3256385.65	920
Magnesium	5374.62	347	7235.30	135	23124.92	430
Alumiini	5339.78	331	6607.11	124	21117.12	395
Kalsium	5248.29	123	1103.89	21	3528.15	67
Titaani	6772.84	728	18108.71	267	57877.64	855
Vanadiini	1301.15	105	177.83	14	568.37	44
Kromi	1825.67	178	2307.64	126	7375.51	404
Mangaani	5408.45	213	3322.04	61	10617.64	196
Koboltti	777.21	89	181.39	23	579.74	74
Nikkeli	1099.43	106	282.17	26	901.86	82
Kupari	1471.88	151	1634.49	111	5224.03	355
Sinkki	1962.36	95	44.77	2	143.08	7
Arseeni	1064.92	93	84.69	8	270.68	25
Strontium	736.24	83	223.79	30	715.27	97
Molybdeeni	1054.78	110	448.32	43	1432.88	136
Palladium	814.06	95	177.56	22	567.50	70
Kadmium	923.72	101	180.86	20	578.05	63
Tina	1023.40	112	459.69	45	1469.22	143
Antimoni	940.97	105	221.37	22	707.51	72
Barium	1040.14	104	318.57	31	1018.19	98
Cerium	702.79	79	209.01	30	668.04	95
Volframi	725.83	82	181.58	25	580.34	80
Platina	838.23	96	127.77	15	408.37	49
Lyijy	963.44	101	219.29	23	700.88	73

Ksyleeniin liuotettuna, menetelmällä NM 534 analysoidun 800 µg/kg pitoisuustasolla spiikatun TOP:n 2 mittaustulokset kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, mittaustulosten keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%). Laimennuskerroin on 300

	<b>NM 534, Ksyleeni</b>					
	<b>TOP 2 + 1800 µg/kg</b>					
	<b>Pitoisuus (µg/l)</b>	<b>Saanto- prosentti</b>	<b>Keski- hajonta</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>toistettavuus,</b>	
					<b>r</b>	<b>r%</b>
Natrium	351508.53	906	17533.67	5	56039.77	16
Pii	127835.59	580	3979.52	3	12719.02	10
Fosfori	74596.55	425	1335.16	2	4267.34	6
Kalium	41066.08	-6	3301.45	8	10551.85	26
Rauta	57187.66	295	3145.99	6	10054.96	18

A-Solviin liuotettuna, menetelmällä ASTM D8110 analysoidun TOP:n 2 sisältämät alkuainepitoisuudet kymmenen mittaustuloksen keskiarvona, niiden keskihajonta, suhteellinen keskihajonta (RSD), toistettavuus ja toistettavuusprosentti (r%)

ASTM D8110M, A-Solv		TOP 2			
	Pitoisuus (µg/l)	Keskihajonta	RSD (%)	toistettavuus, r	r%
Litium	15.53**	4.67	30	14.92	96
Boori	512.45*	135.28	27	432.37	88
Natrium	(385417.89)	54181.51	14	173170.76	45
Magnesium	1578.28	502.52	32	1606.12	102
Alumiini	1837.59	352.26	19	1125.88	61
Pii	(154486.16)	8280.15	5	26464.38	17
Fosfori	(58152.67)	13682.47	24	43730.86	75
Kalium	(53752.26)	3201.47	6	10232.30	19
Kalsium	2889.23	1019.44	35	3258.25	113
Titaani	249.59**	76.91	31	245.82	98
Vanadiini	281.29*	53.57	19	171.22	61
Kromi	185.39*	19.04	10	60.85	33
Mangaani	2554.70	689.73	27	2204.47	86
Rauta	(49423.42)	10065.51	20	32170.59	65
Koboltti	11.14*	1.55	14	4.95	45
Nikkeli	131.45*	4.16	3	13.28	10
Kupari	99.52*	5.98	6	19.12	19
Sinkki	896.30	145.93	16	466.40	52
Arseeni	220.02	7.07	3	22.60	10
Strontium	15.30	8.01	52	25.59	167
Molybdeeni	50.70**	6.14	12	19.62	39
Palladium	0.53**	0.38	72	1.21	230
Kadmium	9.56**	9.92	104	31.70	332
Tina	21.19**	6.70	34	21.40	108
Antimoni	11.05**	5.44	52	17.38	165
Barium	71.66**	38.39	54	122.71	171
Cerium	0.81**	0.55	69	1.77	219
Volframi	1.61**	1.66	104	5.31	333
Platina	3.22*	3.34	104	10.69	332
Lyijy	62.06**	15.02	24	48.01	77

\* Pitoisuus on alle määrittämissrajat.

\*\* Pitoisuus on alle toteamisrajat.

() Pitoisuus näyteliuoksessa on yli kalibrointirajaa.