



TEKNIikka JA LIIKENNE

Laboratorioalan koulutusohjelma

OPINNÄYTETYÖ

**JATKUVATOIMISEN IONIKROMATOGRAFIN KÄYTTÖÖNOTTO
JA OSITTAINEN VALIDOINTI**

**Työn tekijä: Jenni Mäntykenttä
Työn ohjaajat: Mia Ruismäki
Ulla Makkonen**

Työ hyväksytty: ____ . ____ . 2010

**Mia Ruismäki
lehtori**



ALKULAUSE

Tämä opinnäytetyö tehtiin Ilmatieteen laitoksen ilmakemian epäorgaanisessa laboratoriossa. Haluan kiittää työnohjaajaani erikoistutkija Ulla Makkosta hyvistä neuvoista ja kärsivällisestä opastuksesta sekä mahdollisuudesta tehdä tämä työ. Kiitän myös laboratorion henkilökuntaa suuresta avusta käytännön työssä.

Haluan kiittää ohjaavaa opettajaani lehtori Mia Ruismäkeä hyvästä ja osaavasta ohjauksesta opinnäytetyöprojektin aikana.

Erityiskiitos kuuluu myös läheisilleni tuesta ja kannustuksesta.

Porvoossa 30.11.2010

Jenni Mäntykenttä

TIIVISTELMÄ

Työn tekijä: Jenni Mäntykenttä	
Työn nimi: Jatkuvatoimisen ionikromatografian käyttöönotto ja osittainen validointi	
Päivämäärä: 30.11.2010	Sivumäärä: 40 s. + 2 liitettä
Koulutusohjelma: Laboratorioala	
Työn ohjaaja: Lehtori Mia Ruismäki Työn ohjaaja: Erikoistutkija Ulla Makkonen	
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Ilmatieteen laitokselle ilmakemian epäorgaanisessa laboratoriossa. Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön jatkuvatoiminen ionikromatografi MARGA 2S ADI 2080 ja tutkia sen tulosten luotettavuutta osittaisella validoinnilla ja vertailumittausten avulla. MARGA-laitteistolla määritetään ilman epäorgaanisten kaasujen (HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂, NH₃) sekä PM_{2.5}- ja PM₁₀-hiukkasten sisältämien ionien (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺) pitoisuuksia ilmasta.</p> <p>Validoitavat parametrit olivat toteamis- ja määritysrajat sekä kaasunäytteiden toistettavuus. Toteamis- ja määritysrajat laskettiin tehtyjen manuaali-injisointien pohjalta ja tuloksia verrattiin valmistajan lupaamiin rajoihin sekä vertailumenetelmän rajoihin. Valmistajan antamat rajat todettiin noin kymmenen kertaa pienemmiksi verrattuna laskennallisiin rajoihin. Vertailumenetelmän kationien rajat olivat samaa luokkaa laskennallisten rajojen kanssa. Kaasutulosten toistettavuutta tutkittiin suhteellisen keskihajonnan avulla. Todettiin, että rikkidioksidin toistettavuus oli suurin ja kaikkien kaasujen tulokset hyväksyttäviä.</p> <p>Vertailumittauksissa todettiin sulfaatin, nitraatin ja ammoniumin tulosten olevan luotettavia. Kloridin määrittystä vaikeuttivat pienet pitoisuudet sekä kolonnien nopea kuluminen. Natriumin ja kaliumin pitoisuudet olivat hyvin pieniä. Lisäksi laitteistossa havaittiin kontaminaatiota magnesiumista ja kalsiumista, joiden todelliset ilmapitoisuudet ovat pieniä. Kontaminaatio ja kationeiden pienet pitoisuudet ratkaistiin asentamalla tavallisen <i>loopin</i> tilalle <i>konsentroidilooppi</i>, jolla näytteet konsentroidaan kymmenkertaisesti.</p> <p>Opinnäytetyön tulosten perusteella MARGA-laitteisto soveltuu sulfaatin, nitraatin ja ammoniumin sekä rikkidioksidin, typpihapon ja typpihapokkeen luotettavaan kvantitointiin. Muiden analytyttien osalta laitteisto vaatii lisätutkimuksia. Laitteiston käyttöönotossa kuitenkin onnistuttiin, ja laitteisto mittaa tällä hetkellä taustailmaa Hyytiälän metsäasemalla.</p>	
Avainsanat: MARGA, ionikromatografia, kaasut, PM _{2.5} - ja PM ₁₀ -hiukkaset	

Name: Jenni Mäntykenttä

Title: The Introduction and partial Validation of continuous Ion Chromatograph

Date: 30.11.2010

Number of pages: 40 p. + 2 appendices

Department:

Laboratory Sciences

Instructor: Mia Ruismäki, Senior Lecturer

Supervisor: Ulla Makkonen, Senior Researcher

This Bachelor's thesis was carried out for the laboratory of air chemistry of Finnish Meteorological Institute. The purpose of this thesis was to introduce a continuous ion chromatograph MARGA 2S ADI 2080 and examine the reliability of the results by partial validation and reference measurements. MARGA-hardware is an on-line monitor for inorganic gasses (HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂, NH₃) and PM_{2.5}- and PM₁₀-aerosols (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺) in ambient air.

The validation parameters were the following: detection and quantitation limits and the repeatability of the gas results. The detection and quantitation limits were calculated by the results of manual injections. The calculated results were compared with the manufacturer's limits and with the limits of the reference method. The detection limits informed by the manufacturer were found out to be approximately ten times smaller when compared with the calculated limits. The calculated detection limits of cations were close to the detection limits of the reference method. The repeatability of the gas results was examined by the relative standard deviation. The repeatability of sulphur dioxide was found out to be the highest but all gas results were acceptable.

The reference measurements pointed out that the results of sulphate, nitrate and ammonium were reliable. The analysis of chloride was difficult due to low concentrations and fast deterioration of the column. The concentrations of sodium and potassium were also very low. Magnesium and calcium concentrations were found out to be too high due to contamination. The contamination and low concentrations were solved by installing a pre-concentration loop instead of an ordinary loop. With the new pre-concentration loop the samples were concentrated ten times.

The results of this thesis pointed out that the MARGA-hardware was suited for the analysis of sulphate, nitrate, ammonium, sulphur dioxide, nitric acid and nitrous acid in ambient air. The other analytes require additional research. The introduction of the hardware was successfully achieved and at present the MARGA-hardware is measuring ambient air at Hyytiälä forestry field station.

Keywords: MARGA, ion chromatography, gasses, PM_{2.5}- and PM₁₀-aerosols

SISÄLLYS

ALKULAUSE

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

LYHENNELUETTELO

1	JOHDANTO	1
2	ILMANLAATU	3
2.1	Rikin oksidit	5
2.2	Typen oksidit	6
2.3	Ammoniakki	7
2.4	Hengitettävät hiukkaset ja pienhiukkaset	8
3	KROMATOGRAFIA	10
4	MARGA-LAITTEISTO	12
4.1	Kaasujen keruu	14
4.2	Hiukkasten keruu	14
4.3	Näytteen analysointi	15
5	TYÖN TOTEUTUS	18
5.1	Kemikaalit ja laitteistot	18
5.2	MARGA-laitteiston testaaminen	21
5.2.1	<i>Validointi</i>	21
5.2.2	<i>Vertailumittaukset</i>	24
6	TULOKSET	25
6.1	Validointi	25
6.2	Vertailumittaukset	31
7	LOPPUPÄÄTELMÄT	37
	VIITELUETTELO	39

LIITTEET: Liite 1: Kaasunäytteiden kuvaajat

Liite 2: Vertailumittausten tulokset

LYHENNELUETTELO

CAFE	<i>Clean Air For Europe</i> . Puhdasta ilmaa Euroopalle -strategia.
<i>Denuder</i>	laite, joka erottelee kaasut hiukkasista
EMEP	<i>European Monitoring and Evaluation Programme</i> . Euroopan ilman epäpuhtauksien kaukokulkeuman seuranta- ja tutkimusohjelma.
<i>Inlet</i>	ilman tuloaukko
LOD	<i>Limit Of Detection</i> . Toteamisraja.
<i>Loop</i>	näytesilmukka
LOQ	<i>Limit Of Quantitation</i> . Määrittäysraja.
MARGA	<i>Monitor for AeRosols and Gasses in Ambient air</i>
PM	<i>Particulate Matter</i>
PM _{2.5}	halkaisijaltaan ≤ 2,5 µm hiukkanen
PM ₁₀	halkaisijaltaan ≤ 10 µm hiukkanen
SJAC	<i>Steam Jet Aerosol Collector</i>
WHO	<i>World Health Organization</i> . Maailman terveysjärjestö.
WRD	<i>Wet Rotating Denuder</i>

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin Ilmatieteen laitoksella ilmakemian epäorgaanisessa laboratoriossa (FINAS akkreditoitu testauslaboratorio T097). Ilmatieteen laitos on Suomessa ilmanlaatumittauksista vastuussa oleva viranomainen. Se toimii liikenne- ja viestintäministeriön alaisuudessa. Ilmanlaadun mittaaminen on nykyään entistäkin tärkeämpää, kun halutaan suojella ihmisiä ja luontoa haitallisilta ilmansaasteilta ja -epäpuhtauksilta. On tärkeää tietää, minkälainen on ilman kemiallinen koostumus, ja siksi on kehitetty erilaisia keinoja määrittää sitä.

Puhdas ilma koostuu typestä (N_2), hapestä (O_2), hiilidioksidista (CO_2), vedestä (H_2O) sekä jalokaasuista. Ilma ei kuitenkaan ole koskaan täysin puhdasta, vaan siihen on sekoittunut lukuisia muita yhdisteitä, jotka ovat peräisin luonnosta ja kasvavissa määrin ihmisen toiminnan tulosta. Luonnollisia päästölähteitä ovat mm. tulivuorenpurkaukset, maanjäristykset, meri, siitepölyt jne. Luonnollisia päästöjä ei voida rajoittaa, mutta niiden osuutta voidaan arvioida. Ihmisen toimintaan liittyvät päästöt tulevat maanviljelystä sekä energiantuotannosta, teollisuudesta ja tieliikenteestä, ts. fossiilisten polttoainesten palamisesta. Päästöjen lähteistä riippumatta niillä on terveysvaikutuksia ja ne voivat olla uhka ekosysteemille.

Suomessa ilmanlaadun seurantaan säätelevät ympäristönsuojelulaki (86/2000) ja -asetus (169/2000) sekä EU:n ilmanlaatudirektiivit. Näistä löytyvät ohjeet ilmanlaadun mittauksiin sekä ohje- ja raja-arvot mitattaville yhdisteille. Ilmatieteen laitos on lain mukaan velvollinen tuottamaan tietoa Suomen ilmanlaadusta. Kunnilla on silti vastuu perustaa ja ylläpitää ilmanlaadun mittausasemia. Suomessa ilmanlaadun säännöllinen mittaaminen on aloitettu 1970-luvulla. [6; 7; 19.]

Suomessa on 1970-luvulta alkaen tutkittu EMEP-mittausohjelman mukaisesti hiukkasten kemiallista koostumusta. Ilmatieteen laitos ylläpitää neljää asemaa (Pallas, Oulanka, Virolahti, Ähtäri), joilla seurataan laskeuman koostumusta ja ilman kaasumaisten ja hiukkasmaisten rikki- ja typpiyhdisteiden pitoisuuksia sekä otsonipitoisuutta (suodattimet vuodesta 1989 alkaen). Kationit ja anionit mitataan suodattimelle kerätyistä hiukkasnäytteistä. Lisäksi mitataan rikkidioksidi- ja ammoniakkipitoisuuksia. EMEP-mittausverkoston tehtävänä on ollut tutkia kaukokulkeuman vaikutusta Euroopan eri maiden

taustailman laatuun. CAFE-direktiivin (2008/50/EY, hyväksytty 2008) mukaan EU-jäsenvaltioiden pitää mitata PM_{2,5}-hiukkasten kemiallista koostumusta. Tavoitteena on vähentää terveyshaittoja ja menetettyjen elinvuosien määrää sekä happamoitumista, rehevöitymistä ja otsonin aiheuttamia haittoja. Suomessa mittaukset aloitetaan vuoden 2010 aikana neljällä taustasemalla (Pallas, Utö, Virolahti, Oulanka). [19.]

Jatkuvatoimisella MARGA (*Monitor for AeRosols & Gasses in Ambient air*) 2S ADI 2080 -ionikromatografilla määritetään ilman PM₁₀- ja PM_{2,5}-hiukkasten sekä kaasujen kemiallista koostumusta. Laitteistolla mitataan ilman hiukkasten sisältämien epäorgaanisten ionien (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺) sekä kaasujen (HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂, NH₃) pitoisuuksia. Laitteisto kerää ilmasta kaasuja *denuderin* ja hiukkasia SJACn (*Steam Jet Aerosol Collector*) avulla, jonka jälkeen ne analysoidaan kahdella ionikromatografilla. Laitteisto on uusi ja se saatiin Ilmatieteen laitokselle marraskuussa 2009.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tehdä MARGA-laitteistolle osittainen validointi. Validoinnissa oli tarkoituksena määrittää mm. toteamis- ja määrittämissrajat, tutkia kaasutulosten toistettavuutta sekä verrata laitteiston antamia tuloksia PM₁₀- ja PM_{2,5}-suodatinkeruun tuloksiin.

2 ILMANLAATU

Ilmasta mitataan kaasumaisia yhdisteitä sekä erikokoisia hiukkasia, jotka vaikuttavat hengitettävän ilman laatuun ja näin ihmisten terveyteen. Tärkeimpiä mitattavia yhdisteitä ovat rikki- ja typpidioksidit, hiilimonoksidi, otsoni, haisevat rikkiyhdisteet, raskasmetallit, PAH-yhdisteet, bentseeni sekä hengitettävät hiukkaset ja pienhiukkaset. Näille yhdisteille on olemassa raja-arvot, joiden ylittyessä viranomaisten on ryhdyttävä toimenpiteisiin ilmansaasteiden pitoisuuksien pienentämiseksi. Taulukkoon 1 on kerätty muutamia Suomen oloissa merkittäviä ilmansaasteita ja niiden raja-arvoja. [7.]

Taulukko 1. Suomen oloissa merkittävimpien ilmansaasteiden raja-arvoja [6; 15].

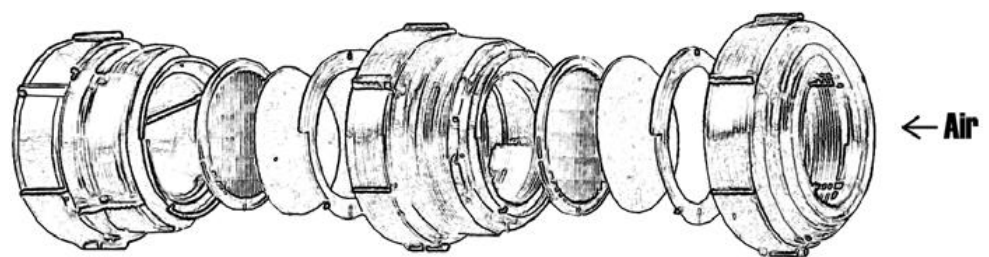
<i>Yhdiste</i>	<i>Aika</i>	<i>Raja-arvo µg/m³</i>	<i>Sallitut ylitykset vuodessa</i>
<i>Rikkidioksidi SO₂</i>	<i>Tunti Vuorokausi Vuosi/talvi</i>	<i>350 125 20</i>	<i>24 h 3 vrk -</i>
<i>Typpidioksidi NO₂</i>	<i>Tunti Vuosi</i>	<i>200 40</i>	<i>18 h -</i>
<i>Typhen oksidit NO + NO₂ *</i>	<i>Vuosi</i>	<i>30</i>	<i>-</i>
<i>Hengitettävät hiuk- kaset PM₁₀</i>	<i>Vuorokausi Vuosi</i>	<i>50 40</i>	<i>35 vrk -</i>
<i>Lyijy, Pb</i>	<i>Vuosi</i>	<i>0,5</i>	<i>-</i>
<i>Bentseeni, C₆H₆</i>	<i>Vuosi</i>	<i>5</i>	<i>-</i>
<i>Hiilimonoksidi, CO</i>	<i>8 tuntia</i>	<i>10 000</i>	<i>-</i>

*kasvillisuuden ja ekosysteemien suojelemiseksi laajoilla maa- ja metsätalousalueilla sekä luonnonsuojelun kannalta merkityksellisillä alueilla

Ilmansaasteille on olemassa lisäksi tavoite-, kynnyks- ja ohjearvot. Tavoitearvot tulee saavuttaa yleensä johonkin määräaikaan mennessä tai ne tulee alittaa. Niiden tavoittelussa tulee käyttää parasta saatavilla olevaa teknologiaa ja muita kustannustehokkaita keinoja. Tavoitearvot eivät ole yhtä sitovia raja-arvoihin verrattuna. Kynnyksarvoja ovat varoituskynnyks ja tiedotuskynnyks. Varoituskynnyks on sellainen, joka lyhytaikaisenakin altistumisena voi vaarantaa ihmisten terveyden. Varoituskynnyks ei ole ylittynyt Suomessa. Tiedotuskynnyks on varoituskynnyksistä pienempi. Se on

tarkoitettu erityisen herkkien ihmisryhmien varoittamiseen. Ohjeavot ovat puolestaan lähinnä ympäristöviranomaisten käyttöön tarkoitettuja, esim. suunnittelun ja päätöksenteon apuvälineenä ympäristölupamenettelyissä. Kaikkien arvojen taustalla on ihmisten terveyden ja viihtyvyyden tai ekosysteemin suojeleminen haitallisilta ilmansaasteilta. [7.]

Ilmanäytteenottoon on olemassa monia vaihtoehtoja. MARGAn kaltaiset automaattiset mittauslaitteet ovat yleistymässä, mutta käytössä on yhä *denudereita*, diffuusiokeräimiä sekä suodatinkeruumenetelmiä. *Denuder*-menetelmässä rengasmainen putki päällystetään hapolla tai emäksellä riippuen kerättävästä yhdisteestä. Putkesta haihtuneet yhdisteet kerätään suodattimelle. *Denuderit* ja suodattimet vaihdetaan päivittäin. Diffuusio- eli passiivikeräin kerää näytettä jopa useita viikkoja. Se perustuu näytteen hitaaseen absorboitumiseen tai adsorboitumiseen keräimeen. Suodatinkeruussa suodattimen lävitse imetään tunnettu määrä ilmaa (esim. 1 m³/h). Näytteenottoaika on yleensä yksi vuorokausi. Suodatin voidaan käsitellä hapolla tai emäksellä kaasuja kerättäessä tai kerätä sellaisenaan erikokoisia hiukkasia. Myös suodattimen materiaalilla on merkitystä. Riippuen tutkittavasta komponentista suodattimet käsitellään ja analysoidaan eri tavoin. Kuvassa 1 on suodatinpaketti, missä on yksi suodatin hiukkasille ja toinen impregnoitu (kyllästetty) suodatin kaasuille. EMEPin kolmitasosuodattimessa on ensin suodatin hiukkasille, sen jälkeen alalisesti impregnoitu suodatin happamille kaasuille ja viimeisenä happamaksi impregnoitu suodatin ammoniakille. [13.]



Kuva 1. Suodatinpaketti, jossa on yksi suodatin hiukkasille ja toinen impregnoitu suodatin kaasuille [13].

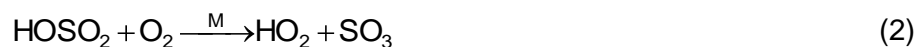
2.1 Rikin oksidit

Ilmasta tutkitaan rikkijyhdisteitä, joihin myös rikkidioksidi (SO₂) kuuluu. Se on hapan kaasu, jonka tärkeimmät päästölähteet ovat fossiilisten polttoaineiden palaminen energiantuotannossa ja teollisuusprosesseissa sekä liikenteessä. Tieliikenteen rooli rikkidioksidin päästölähteenä on pienentynyt huomattavasti viime vuosikymmenien aikana. Rikkidioksidi poistuu tehokkaasti ilmakehästä märkä- ja kuivalaskeumana. Tärkeämpänä poistumistienä pidetään silti rikkidioksidin hapettumista sulfaattiksi (SO₄²⁻) joko kaasu- tai nestefaasiin, mikä edistää samalla hiukkasten muodostumista ja edelleen pilvien syntymistä. Rikkidioksidin hapettuminen rikkihapoksi aiheuttaa happosateita ja happamoitumista. Tuntiraja-arvoksi rikkidioksidille on määritelty 350 µg/m³. [6; 10.]

Rikkidioksidi hapettuu ilmakehässä OH-radikaalin vaikutuksesta (1):



Reaktion lopputuote HOSO₂ reagoi edelleen hapan kanssa, muodostaen vettä ja sulfiittia (2).



Sulfiitti reagoi nopeasti veden kanssa muodostaen rikkihappoa (3). [14, s. 264 – 293.]



Rikin oksideja mitataan EU-direktiivien velvoittamana. EMEP suosittelee rikkidioksidin keräämiseen alkalisesti (esim. KOH) käsiteltyjä suodattimia, jotka analysoidaan ionikromatografisesti laboratoriossa. Kaasumainen rikkidioksidi reagoi suodattimella kaliumhydroksidin kanssa muodostaen kaliumsulfaattia. Menetelmä on kvantitatiivinen rikkidioksidin osalta. Lisäksi on olemassa UV-fluoresenssiin perustuvia monitoreja, mutta ne eivät ole yhtä herkkiä manuaaliseen suodatinkeruuseen verrattuna. [13.] Rikkidioksidia voidaan määrittää lisäksi erilaisilla *denudereilla* ja kemiallisen ionisaation massaspektrometrillä (CIMS). Hiukkasmaista sulfaattia määritetään myös suodattimien avulla. Sen lisäksi sitä voidaan kerätä ja tutkia *denudereilla*, massaspektrometrillä, PILSillä (*particle into liquid sampler*) ja mm. SJACilla (*steam jet aerosol collector*). [17, s. 968.]

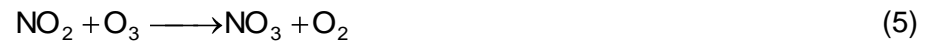
2.2 Typen oksidit

Typen oksideihin kuuluvat mm. typpidioksidi, typpimonoksidi, typpihappo ja nitraatti. Typpidioksidi (NO_2) on hengitysteitä ärsyttävä kaasumainen yhdiste. Se aiheuttaa luonnossa rehevöitymistä ja happamoitumista. Lisäksi se osallistuu muiden ilmansaasteiden, kuten otsonin (O_3) ja typpihapon (HNO_3), muodostumiseen. Typpidioksidin tärkeimmät päästölähteet ovat energiantuotanto ja teollisuusprosessit (n. 65 %) sekä liikenne (n. 35 %). [6, 10.]

Typpidioksidi reagoi päiväsaikaan OH-radikaalin kanssa muodostaen typpihappoa (4). Tämä reaktio tapahtuu juuri päivällä, koska OH-radikaalia muodostuu silloin.

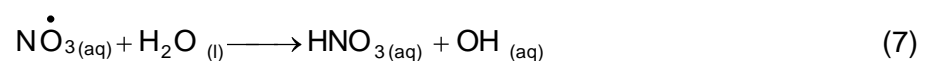
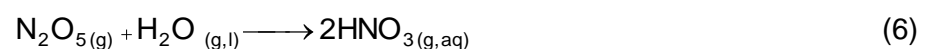


Yöllä typpidioksidi reagoi otsonin kanssa muodostaen nitraattia ja hapetta (5). Typpidioksidi reagoi myös muiden ilmassa olevien yhdisteiden kanssa, kuten orgaanisten yhdisteiden, merisuola-hiukkasten ja mineraalien kanssa. [14, s. 264 – 293.]

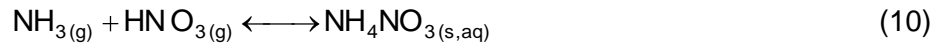


Typpidioksidin määrittämiseen käytetään kemiluminesenssiin perustuvaa monitoria, kun pitoisuudet ovat suuria, esim. kaupungeissa. Menetelmä perustuu typpimonoksidin reaktioon otsonin kanssa. Monitorissa typpidioksidi pelkistetään typpimonoksidiksi (NO) kuumalla katalyytillä. Pienillä pitoisuuksilla monitori ei ole enää selektiivinen. Toisinaan, kun ei tarvita suurta aikaresoluutiota, voidaan käyttää myös diffuusiokeräimiä. Diffuusiomenetelmässä keruu-aika vaihtelee yhdestä viikosta neljään viikkoon. [13.]

Typpihappo on tärkeä haposateita ja happamoitumista aiheuttava kaasu. Päiväsaikaan typpihappoa muodostuu troposfäärissä eli alailmakehässä typpidioksidin ja OH-radikaalien vaikutuksesta (4). Suurin osa typpihaposta muodostuu kuitenkin öiseen aikaan dityppipentoksidin (N_2O_5) hydrolyysin ja nitraattiradikaalin (NO_3^{\bullet}) reaktioiden kautta (6–8). [14, s. 264 – 293.]



Typpihappo ei reagoi helposti kaasumaisessa olomuodossa, mutta se adsorboituu helposti pintoihin, varsinkin, jos niillä on vettä. Se voi kuitenkin reagoida OH-radikaalin tai ammoniakkin kanssa (9–10).



Typpihappo voi säilyä troposfäärissä useita viikkoja, mutta se tulee nopeasti alas sateiden vaikutuksesta ja kuivalaskeumana. Ylempänä troposfäärissä typpihappo toimii typpioksidien lähtöaineena ja sillä on suuri vaikutus otsonin pitoisuuteen. [11.]

Typpihappoa ja muita typen oksideja mitataan EU-direktiivien velvoittamana. Typpihappo kerätään samalle EMEPin kolmitasosuodattimelle rikkidioksidin kanssa. Se reagoi kaliumhydroksidin kanssa muodostaen kaliumnitraattia, joka analysoidaan ionikromatografilla laboratoriossa. Suodatinmenetelmällä typpihappoa ei saada määritettyä kvantitatiivisesti, vaan silloin saadaan kaasumaiseen typpihappoon ja hiukkassuodattimelle kerättyyn nitraattiin sitoutuneen typen yhteispitoisuus. [13.] Suodatinmenetelmän lisäksi typpihappoa määritetään erilaisilla denudereilla, fluoresenssiin ja spektroskopiaan (MS, FT-IR jne.) perustuvilla menetelmillä. Hiukkasmaista nitraattia määritetään suodatinmenetelmän lisäksi denudereilla, massaspektrometrilla ja vesifaaasiin perustuvilla menetelmillä kuten PCS (*particle collection system*), VCACS (*vapor condensation aerosol collector system*), WEF (*wet effluent frit*) ja ICVC (*integrated collection and vaporization cell*) sekä SJACin avulla. [17, s. 968.]

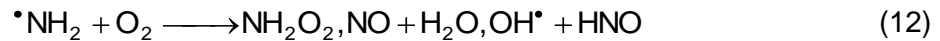
2.3 Ammoniakki

Ammoniakki (NH_3) on ilmakehän merkittävin emäksinen, kaasumainen yhdiste. Tärkeimmät ammoniakkin päästölähteet ovat eläinperäiset jätteet ja lannoitteet. Lisäksi pieniä määriä ammoniakkia emittoituu ilmakehään teollisuuden prosesseista, biomassan poltosta sekä luonnon omista lähteistä, esim. maaperästä ja meristä. Ammoniakin on arvioitu pysyvän ilmakehässä noin kaksi ja puoli kuukautta. [14, s. 264 – 293.]

Ammoniakki osallistuu ilmakehän happamien yhdisteiden (mm. HNO₃ ja H₂SO₄) neutralointiin. Se reagoi myös OH-radikaalin kanssa muodostaen NH₂-radikaalin (11).



NH₂-radikaali voi reagoida edelleen vielä O₂, NO, NO₂ tai O₃ kanssa (11 – 14) [14, s. 264 – 293].



Ammoniakkia ja ammoniumia mitataan EU-direktiivien velvoittamana. Ammoniakki kerätään EMEPin kolmitasosuodattimille. Suodatin käsitellään sitruuna- tai oksaalihapolla. Ammoniakkia ei saada kuitenkaan määritettyä kvantitatiivisesti kolmitasosuodattimilla, vaan siitä saadaan ammoniakin (NH₃) ja hiukkassuodattimille kerätyn ammoniumin (NH₄⁺) sisältämän typen yhteispitoisuus. [13.] Kaasumaista ammoniakkia voidaan määrittää erilaisilla *denudereilla* ja mm. FT-IR -spektrofotometrillä. Hiukkasmaista ammoniumia voidaan määrittää suodattimien ja *denuder*-menetelmän lisäksi laserfluoresenssi-derivatisointi -menetelmällä, massaspektrometrilla, PILSillä ja SJACilla. [17, s. 968.]

2.4 Hengitettävät hiukkaset ja pienhiukkaset

Hengitettävät hiukkaset ovat halkaisijaltaan 10 µm tai pienempiä. Niitä kutsutaan PM₁₀-hiukkasiksi tai karkeiksi hiukkasiksi. PM₁₀-hiukkaset voivat olla koostumukseltaan lähes mitä tahansa, usein katupölyä tai merisuolaa. Niihin voi olla sitoutuneena myös haitallisia raskasmetalleja tai hiilivetyjä. PM₁₀-hiukkasten haitallisuudesta terveyteen ei tiedetä vielä riittävästi, mutta ne kulkeutuvat hengitysilmosta henkitorveen ja keuhkoputkiin asti. [6.]

Tyypillisiä PM₁₀-hiukkaslähteitä ovat kaupungeissa liikenne sekä katupöly, jota on runsaasti maalis-huhtikuussa. Hengitettävien hiukkasten vuorokauden raja-arvo on 50 µg/m³, joka ylittyy yleisesti juuri keuhkokuusen katupölykauden aikaan. [6.] PM₁₀-hiukkasia kerätään käyttäen erilaisia

suodattimia ja *denudereita*. Suodattimelle imetään tunnettu määrä ilmaa *inletin* kautta, joka erottelee halkaisijaltaan 10 µm ja pienemmät hiukkaset suodattimelle. Suodattimelta voidaan analysoida hiukkasten kemiallista koostumusta tai pelkästään massakonsentraatiota. [13.]

Hengitettävät hiukkaset ja pienhiukkaset eli PM_{2,5}-hiukkaset ovat koostumukseltaan lähes samoja. Pienhiukkaset ovat halkaisijaltaan 2,5 µm tai pienempiä. Ne ovat hengitettäviä hiukkasia haitallisempia, koska ne pääsevät syvemmälle hengitystiehyihin asti. Siksi niiden tutkimusta on lisätty ja niiden kemiallisesta koostumuksesta ollaan yhä kiinnostuneempia. [6.]

Tyypillisiä pienhiukkaslähteitä ovat liikenteen polttoaineen palaminen, puiden pienpoltto sekä metsäpalot. Pienhiukkaset tulevat Suomeen yleensä kaukokulkeumana Itä-Euroopasta ja muista Euroopan suurkaupungeista, koska ne kulkevat helposti ilmassojen mukana tuhansia kilometrejä ja poistuvat ilmakehästä vasta sateiden mukana. [6; 15.] WHO:n määrittämä ohjearvo pienhiukkasille on 25 µg/m³ / 24 h, joka ylittyy kaukokulkeumaepisodien aikaan helposti, esim. keväällä tai loppukesästä maastopalojen aikaan. Vuosikeskiarvo pienhiukkasille pääkaupunkiseudulla on 8 – 11 µg/m³. [15.] Pienhiukkasia kerätään samalla tavalla kuin hengitettäviä hiukkasia, mutta silloin käytetään 2,5 µm:n *inlettiä*, joka erottelee suuremmat hiukkaset pois.

EU-direktiivit velvoittavat jäsenmaitaan mittaamaan hengitettävien hiukkasten ja pienhiukkasten kokonaismassakonsentraatiota ja kemiallista koostumusta. Hiukkasista mittavat aineet ovat pääionit (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, NH₄⁺), alkuainemuodossa oleva hiili ja orgaaninen hiili (CAFE-direktiivi). [19.]

Natrium ja kloridi esiintyvät ilmassa yleensä yhdistemuodossa natriumkloridina. Natriumkloridi on peräisin merestä (merisuola) ja sillä on vaikutusta mm. hiukkasten ja pilvien muodostumiseen. Magnesium ja kalsium ovat peräisin pääasiassa maaperästä. Kaliumin suurimmat päästölähteet ovat polttoprosessit, kuten puun poltto ja metsäpalot. Nitraatti, sulfaatti ja ammonium ovat peräisin mm. kaasumaisten rikkidioksidin, typpidioksidin ja ammoniakkin reaktioista. Sulfaatilla ja nitraatilla on huomattava vaikutus hiukkasten ja pilvien muodostukseen. [14; 18.]

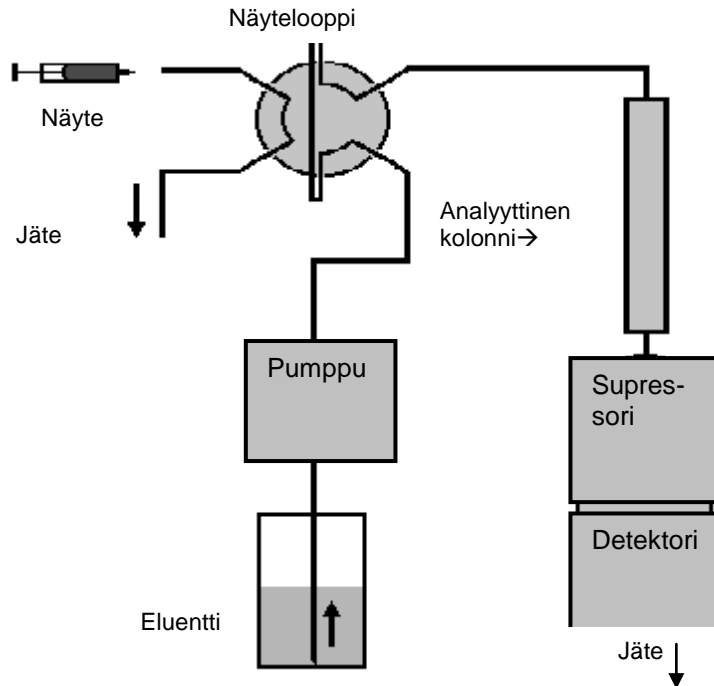
3 KROMATOGRAFIA

Kromatografia perustuu näytteiden erottumiseen toisistaan, jotta ne voidaan sitten tunnistaa. Erottuminen tapahtuu pääasiassa kahden eri faasin, stationäärifaasin ja liikkuvan faasin, välillä. Stationäärifaasi on kiinteä tai nestemäinen. Liikkuva faasi voi olla joko neste tai kaasu. Kun yhdiste on stationäärifaasissa, se pysyy paikallaan ja liikkuvassa faasissa oleva yhdiste jatkaa matkaansa. Koska yhdisteillä on erilainen tasapaino faasien välillä, ne liikkuvat eri nopeuksin ja näin ne erottuvat toisistaan. [5, s. 140.]

Kromatografia voidaan jakaa karkeasti kaasukromatografiaan ja nestekromatografiaan, riippuen käytetystä liikkuvasta faasista. Periaatteessa ainut edellytys nestekromatografian tekniikan käytölle on se, että analysoitava näyte saadaan liukenemaan johonkin liuottimeen, koska kiinteät hiukkaset voivat tukkia kolonnin, injektorin tai kapillaarit. Kaasukromatografiassa näytteen tulee höyrystyä hajoamatta, jotta se voidaan analysoida. [4, s. 563–565; 5, s. 153.]

Ionikromatografia on nestekromatografian sovellus, jossa erilaisilla ioninvaihtokolonneilla erotetaan anioneja ja kationeja. Ioninvaihtimilla on kyky sitoa joko anioneja tai kationeja riippuen siihen sitoutuneesta ryhmästä. Ioninvaihtimet ovat yleensä hartseja tai geelejä, joihin on sidottu esim. sulfaattiryhmiä (kationinvaihtaja) tai aminoryhmiä (anioninvaihtaja) riippuen tutkittavan analyysin varauksesta. Myös eluentilla ja sen pH:lla on suuri merkitys eluotukselle. Eri yhdisteet ovat happo- (anioni) tai emäs- (kationi) muodossa vesiliuoksessa riippuen sen pH:sta. Ionikromatografiaa voidaan käyttää myös orgaanisten happojen ja emästen sekä biomolekyylien erotukseen. [16.]

Kuvassa 2 on kaavakuva ionikromatografista, mutta se voisi kuvata myös muita kromatografisia sovelluksia. Näyte pumpataan eluentin kanssa näyte-*loopin* kautta kolonniin. Kolonnin suojataan yleensä esikolonnilta, joka estää suurimpien hiukkasten pääsyn varsinaiseen kolonniin. Kolonnin jälkeen näyte menee joko suoraan detektorille (kationit) tai supressorin kautta (anionit). Ionikromatografian osat, joiden lävitse eluentti virtaa, tulisi olla sellaista materiaalia, joka kestää eluentin suuret pH:n vaihtelut, esim. lasia tai PEEK (*polyether-ether-ketone*) -muovia. [16.]



Kuva 2. Ionikromatografian kaavakuva [12].

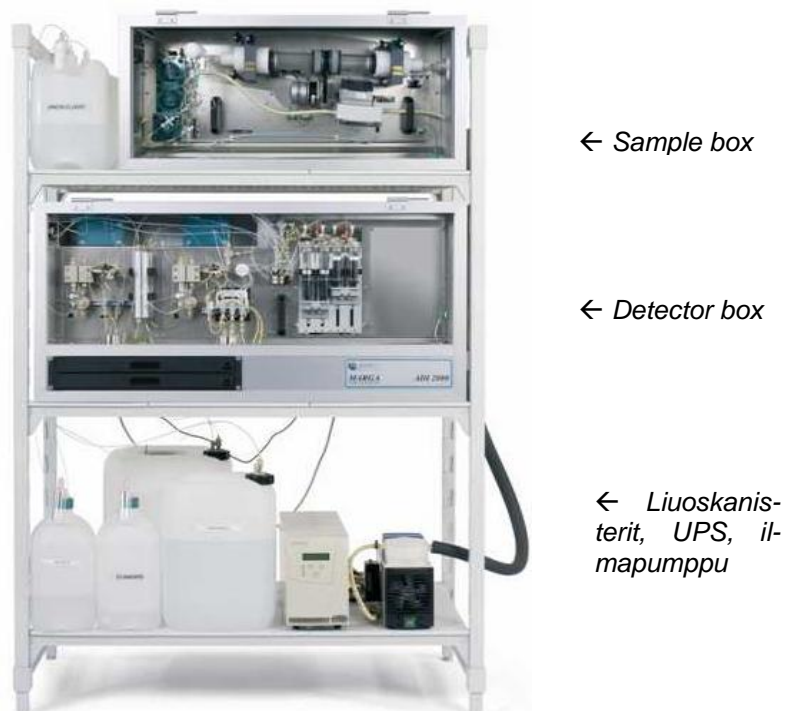
Anionien analysointiin käytetään usein supressoria pienentämään eluentin johtokykyä eli taustakohinaa. Se parantaa siten analyysin herkkyyttä. Supressoreita on erilaisia, mutta niiden toimintaperiaate on usein samanlainen. Anionisupressori toimii kationinvaihtimena. Kolonnin jälkeen eluentti ja näyte menevät supressorin lävitse, missä eluentin kationit vaihdetaan vetyioneiksi (H^+). Anionieluentit ovat usein heikkoja emäksiä, karbonaatteja tai hydroksideja. Kationisupressori toimii vastaavalla tavalla, mutta supressorina on anioninvaihtaja. Kationien analysoinnissa ei usein käytetä supressiota, koska sen käyttö pienentää kationien herkkyyttä ja silloin voidaan saada myös joitakin raskasmetalleja erottumaan. Kationieluenttina voidaan käyttää vahvoja happoja kuten typpihappoa. [12.]

Ionikromatografian käytetyin detektori on johtokykydetektori, koska sillä on vaste kaikille ioneille. Johtokykydetektorissa on kaksi elektrodia, joiden välillä on sähköinen jännite. Se mittaa liuoksen sähkönjohtokykyä. Johtokykydetektori ei pysty erottamaan eri ioneja toisistaan, eli se ei ole selektiivinen. Muita detektoreja ovat mm. sähkökemiallinen (amperometri ja kulometri), potentiometrinen, spektroskopinen (esim. UV-Vis, AAS) ja mm. massaspektrometri. UV-Vis -detektorilla on vaste joillekin tietyille ioneille, mutta ei kaikille, joten se on selektiivinen. [16.]

4 MARGA-LAITTEISTO

MARGA 2S ADI 2080 -laitteisto on jatkuvatoiminen ionikromatografi, jolla tutkitaan ilman epäorgaanisten PM_{10} - ja $PM_{2.5}$ -hiukkasten ja kaasujen kemiallista koostumusta. Laitteistolla mitataan epäorgaanisia kaasuja (HCl , HNO_2 , HNO_3 , SO_2 , NH_3) ja PM_{10} - ja $PM_{2.5}$ -hiukkasten sisältämiä ioneja (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Tutkimuksellisesti kiinnostavimmat komponentit ovat kaasujen lisäksi sulfaatti, nitraatti ja ammonium, mutta EU velvoittaa mittaamaan myös muita komponentteja.

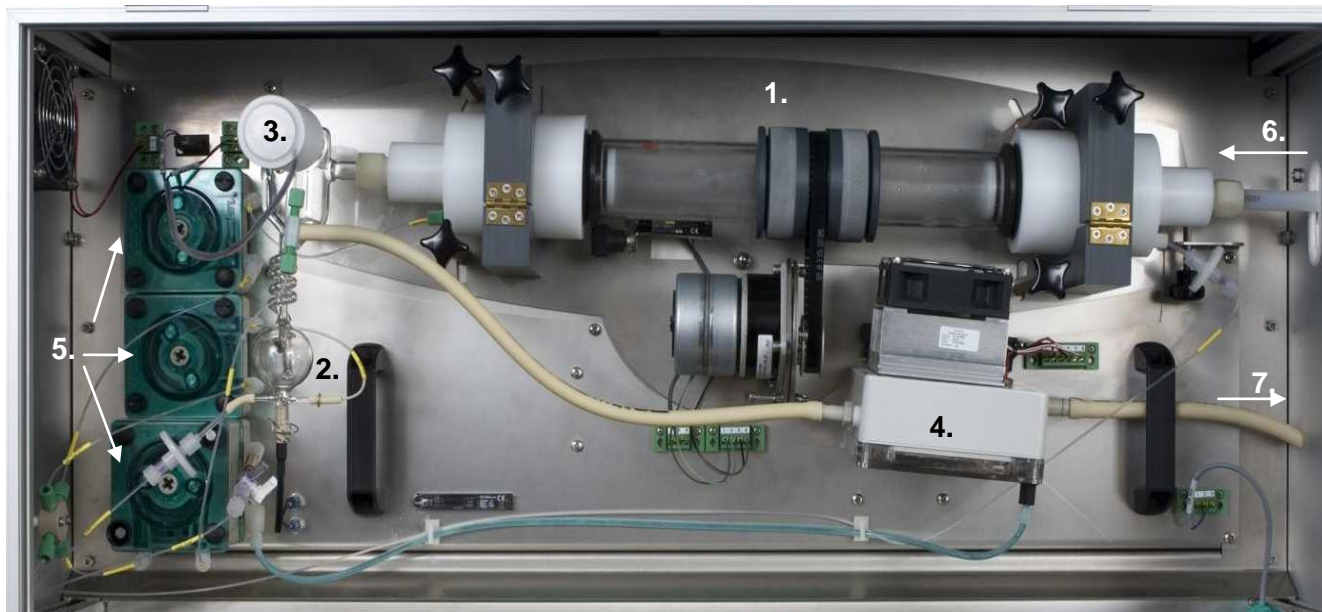
MARGA-laitteiston etu verrattuna tavalliseen suodatinkeruuseen on sen huomattavasti suurempi aikaresoluutio. MARGAlla näytteen keruu-aika on yksi tunti, kun taas suodatinkeräyksessä näytettä kerätään vähintään 24 tuntia tai jopa kauemmin. Nopeampi aikaresoluutio helpottaa ilmansaasteiden ja epäpuhtauksien kulkeutumisen sekä niiden vaikutusten tutkimusta. Lisäksi sillä saadaan typpihappo ja nitraatti sekä ammoniakki ja ammonium kvantitatiivisesti erotettua toisistaan. Toimiessaan normaalisti MARGA-laitteisto vähentää laboratorion henkilökunnan työmäärää. Kuvassa 3 on MARGA 1S -laitteisto, jossa on kahden näytteenkeruulaitteiston sijaan vain yksi.



Kuva 3. Kokonaiskuva MARGA 1S-laitteistosta. MARGA 2S -laitteistossa on toinen näytteenkeruulaitteisto Detector boxin alapuolella [2].

MARGA-laitteistoon kuuluu kaksi näytteenkeruulaitteistoa (*sample box*), joiden läpi viedään ilmavirtaus ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) PM_{10} -inletin kautta. PM_{10} -inlet erottelee ilmasta $10 \mu\text{m}$ hiukkaskokoa suuremmat hiukkaset pois. $\text{PM}_{2.5}$ -hiukkaset erotellaan syklonin avulla, josta suuremmat hiukkaset eivät enää pääse lävitse. $\text{PM}_{2.5}$ -hiukkasille ja kaasuille sekä PM_{10} -hiukkasille ja kaasuille on omat näytteenkeruulaitteistonsa (kuva 4). Näytteet analysoidaan kahdella ionikromatografilla näytteenanalysointilaitteistossa.

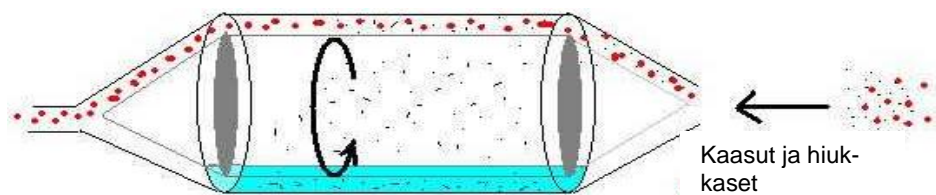
Näytteenkeruulaitteistoon (kuva 4) kuuluu *denuder* ja SJAC. *Denuder* (*wet rotating denuder, WRD*) kerää happamat kaasut ja ammoniakkin liuottaen ne laimeaan vetyperoksidiliuokseen. Hiukkaset (aerosolit) kulkevat *denuderin* lävitse ja ne kerätään SJACissa (*steam jet aerosol collector*) ylikyllästetyn vetyperoksidivesihöyryn avulla. Vetyperoksidi estää mikrobien kasvun laitteistossa. Kaikkien liuosten valmistamiseen sekä kanistereiden pesemiseen käytetään vain erityispuhdasta MilliQ-vettä. Laitteisto käyttää viikossa n. 70 l liuoksia ja niiden on oltava mahdollisimman tuoreita ja puhtaita, jotta vältetään kontaminaatiolta.



Kuva 4. Näytteenkeruulaitteisto: 1. Denuder 2. SJAC 3. Höyrystäjä 4. Kylmäloukku 5. Pumppuja denuderille ja SJACille 6. Ilma sisään 7. Ilma ulos [2].

4.1 Kaasujen keruu

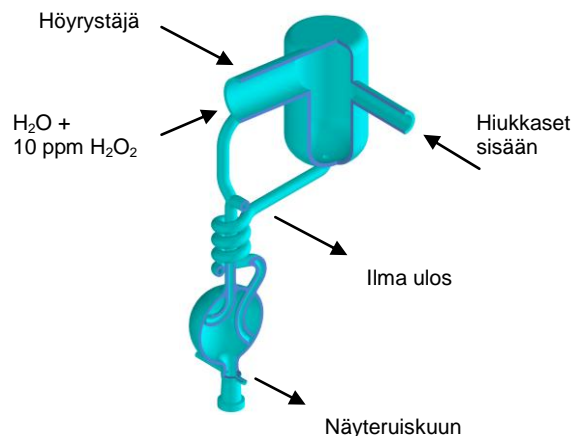
Denuder tarkoittaa laitetta, joka erottelee kaasut hiukkasista. MARGAn *denuder* (kuva 5) koostuu kahdesta sisäkkäin olevasta lasiputkesta. Laitteen ollessa käynnissä, *denuder* pyörii (30 rpm) ja sen läpi kulkee ilmavirtaus (1 m³/h). *Denuderin* sisäputken ja ulkoputken välissä pyörii 10 ppm vetyperoksidiliuos, johon happamat kaasut sekä ammoniakki liukenevat. Hiukkaset kulkevat putkien välissä nestepinnan yläpuolella SJACille. Näyte kerätään *denuderista* näytesuodattimen (0,22 µm) lävitse näyteruiskuun, jonka tilavuus on 25 ml. [1; 2; 3.]



Kuva 5. Denuderin lävitse imetyssä ilmassa olevat kaasut liukenevat pohjalla pyörivään nesteeseen. Hiukkaset kulkevat nestepinnan yläpuolella SJACille. [2.]

4.2 Hiukkasten keruu

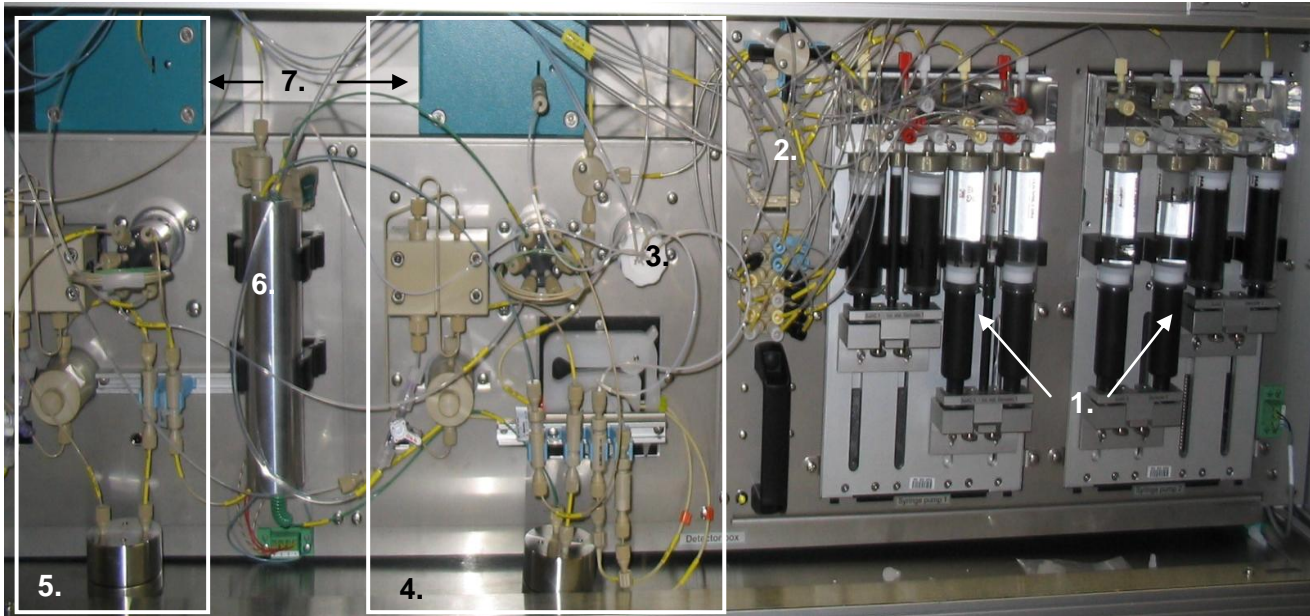
SJACin avulla kerätään ilman hiukkaset (kuva 6). Siinä muodostetaan höyrystäjän avulla ylikyllästettyä vesihöyryä, jossa ilman hiukkaset tiivistyvät nesteeksi. Veden höyrynpaineen SJACin sisällä olevassa ilmassa tulee olla suurempi kuin kyllästyneen liuoksen höyrynpaineen. Höyrystäjään pumpataan 10 ppm vetyperoksidiliuosta ja se muodostaa vesihöyryä, jonka lämpötila vaihtelee välillä 127–128 °C. Näyte kerätään SJACista näytesuodattimen (0,22 µm) lävitse 25 ml:n näyteruiskuun. [1; 2; 3.]



Kuva 6. SJACin avulla kerätään ilman hiukkaset. Höyrystäjällä muodostetaan ylikyllästettyä vesihöyryä, jossa hiukkaset tiivistyvät muodostaen lopulta pisaroita. [2.]

4.3 Näytteen analysointi

Näytteet analysoidaan kahdella ionikromatografilla näytteenanalysointilaitteistossa (kuva 7). Näytteen keruu-aika on yksi tunti ja näytteet kerätään 25 ml:n näyteruiskuihin. Analysoitavat näytteet ovat PM₁₀- ja PM_{2,5}-hiukkaset, ja kaasut analysoidaan kahteen kertaan. Detektorina käytetään johtokykydetektoria. Analyysiaika on 15 minuuttia.



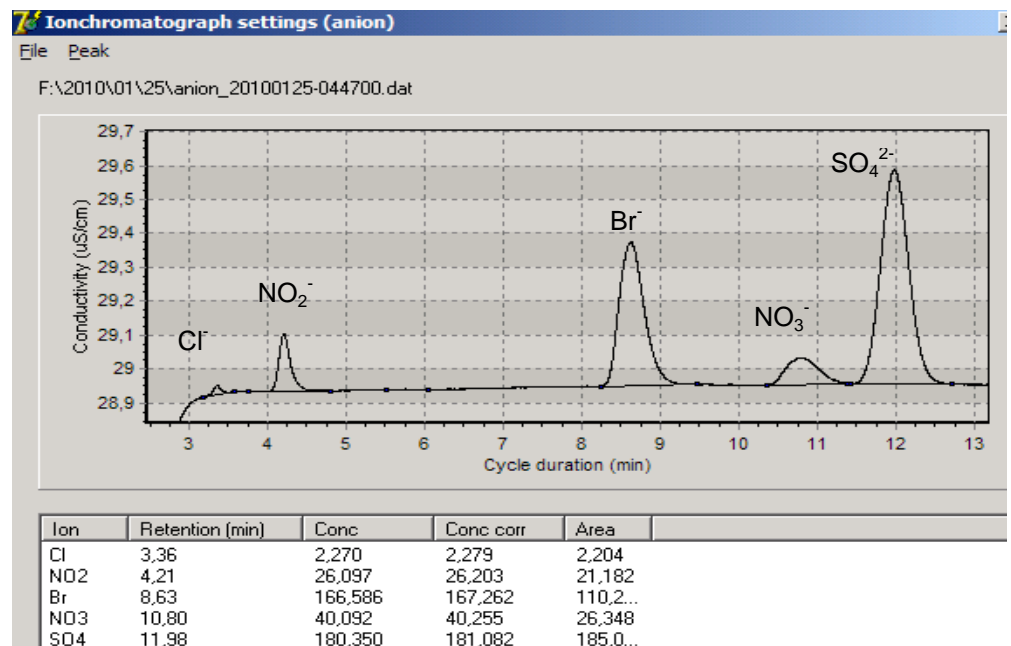
Kuva 7. Näytteenanalysointilaitteisto: 1. Näyteruiskut 2. Degasser 3. Supressori 4. Anioni IC 5. Kationi IC 6. Kolonniuuni ja kolonnit 7. Johtokykydetektorit [2].

Anionikolonne on täytetty polystyreeni/di-vinyylibentseeni copolymeeri kvaternääriammoniumryhmillä (partikkelikoko 4,5 µm). Herkkyyden lisäämiseksi käytetään kemiallista supressiota, jolla pohjan kohina saadaan vaimennettua pienemmäksi ja analyytit erottuvat paremmin. Anionieluentina käytetään 7 mM Na₂CO₃:a ja 8 mM NaHCO₃:a. Ennen kolonnia näyte menee kolmen *in-line*-suodattimen ja yhden esikolonnisuodattimen lävitse. Kolonnista näyte menee supressorin kautta detektorille. Supressorissa on kolme kammiota. Yhden kammion läpi virtaa näyte ja eluentti, joiden kationit vaihdetaan vetyioneiksi. Tämä kammio on yhteydessä detektoriin, muut jätteisiin. Toisen kammion läpi virtaa samanaikaisesti regenerointiliuos, joka poistaa sinne jääneet kationit korvaten ne vetyioneilla. Kolmannen kammion läpi virtaa vesi, joka poistaa sinne jääneen regenerointiliuoksen. Jokaisen näytteen jäl-

keen vaihtuu uusi regeneroitu kammio. Regenerointiliuoksena käytetään 0,36 M fosforihappoa. Injektiotilavuus on 250 µl.

Kationikolonne on täytetty silikageeliin sidotuilla karboksyyliiryhmillä (partikkelikoko 5 µm). Eluenttina on 32 mM typpihappo. Kationien analysoinnissa ei käytetä supressoria, koska typpihappo on vahva happo. Ennen kolonnia näyte menee yhden *inline*-suodattimen ja yhden esikolonnisuodattimen läpi. Injektiotilavuus on 500 µl.

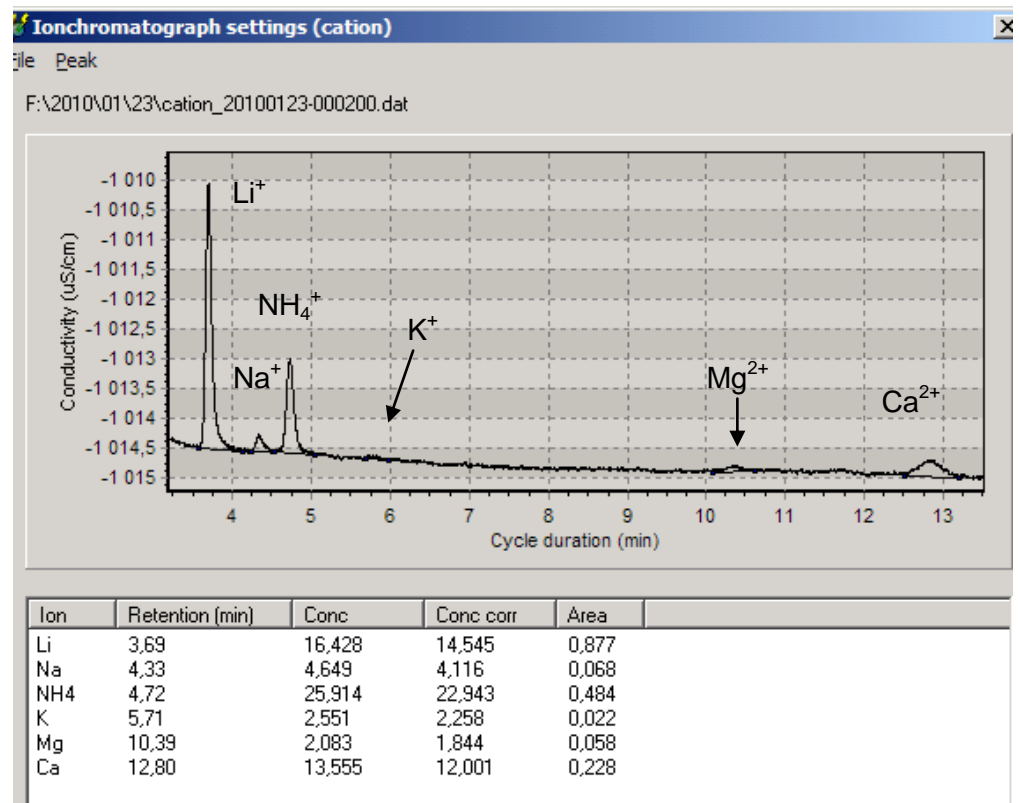
Kolonnit pidetään kolonniuunissa, jonka lämpötila vaihtelee välillä 40–50 °C. Lämpötila on riippuvainen bromidin (Br⁻) ja sulfaatin (SO₄²⁻) retentioaikojen suhteesta. MARGA-ohjelmisto säätelee lämpötilaa pitääkseen bromidin ja sulfaatin välisen suhteellisen retentioajan vakiona. Kolonnin vanhetessa retentioajat pienentyvät. Sulfaatin retentioaika pienenee nopeammin kuin nitraatin (NO₃⁻) (kuva 8), joten ennen pitkää ne eluotuvat päällekkäin. Säättämällä lämpötilaa voidaan piikit pitää erillään. Kolonnien vanhetessa lämpötila yleensä nousee. Kuvissa 8 ja 9 on mallikromatogrammit anioneista ja katiooneista.



Kuva 8. Mallikromatogrammi anioneista (25.1.2010, klo 04, PM₁₀-kaasut).

MARGA-ohjelmisto laskee automaattisesti kaikkien analyyttien pitoisuudet, ja tulokset kerätään excel-tiedostoon jatkokäsittelyä varten. Pitoisuuksien laskemiseen käytetään yhden pisteen kalibrointia (*M.J. van Os, Analytica Chimica Acta, 156 (1984) 169–180*). Jokaiseen näytteeseen lisätään kymmenesosa näytteen injektioilavuudesta sisäistä standardia (LiBr) ja pitoisuudet lasketaan vertaamalla tutkittavan analyytin piikin pinta-alaa sisäisen standardin piikin pinta-alaan. Kun käytetään laskuihin piikkien pinta-aloja, kaikki analyytit voidaan määrittää pitoisuusalueella 0–40 mg/l. Sisäisen standardin pitoisuus on 160 µg/l Li⁺:n suhteen ja 1840 µg/l Br⁻:n suhteen.

Anioni- ja kationikromatogrammeja tulee molempia 96 kpl vuorokaudessa. Tulokset annetaan sekä yksikössä µg/l että ilmakonsentraationa µg/m³. Tulokset annetaan normitettuna 20 °C:n lämpötilaan ja 1030 barin ilmanpaineeseen.



Kuva 9. Mallikromatogrammi kationeista (22.1.2010, klo 23, PM₁₀-hiukkaset).

5 TYÖN TOTEUTUS

5.1 Kemikaalit ja laitteistot

Taulukoissa 2 ja 3 on lueteltu työssä käytetyt kemikaalit laitekohtaisesti. Kaikkien liuosten tekemiseen käytettiin aina tuoretta, erityispuhdasta MilliQ-vedettä (Millipore Oy, ominaisvastus 18 MΩ). Kaikki astiat pestiin myös MilliQ-vedellä. MARGA:n liuoskanisterit huuhdeltiin MilliQ-veden jälkeen aina 75 % etanolilla (A9), jotta niihin ei tulisi mikrobikasvustoja. Taulukossa 4 on työssä käytettyjen laitteiden tiedot.

Taulukko 2. MARGAn kemikaalit.

Kemikaali	Valmistaja	Puhtaus/ Pitoisuus	Lot. nro.
<i>Fosforihappo (H₃PO₄)</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a. / 85 % / 1,685 g/ml</i>	<i>K40180573 921</i>
<i>Typpihappo (HNO₃)</i>	<i>Reagecon</i>	<i>Stand. / 1 mol/l</i>	<i>N219F02</i>
<i>Dinatriumkarbonaatti hydraatti (Na₂CO₃ · H₂O)</i>	<i>Sigma–Aldrich</i>	<i>p.a. / 99,5 %</i>	<i>078K0052</i>
<i>Natriumvetykarbonaatti (NaHCO₃)</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a. / 99,7 – 100,3 %</i>	<i>K40202129 930</i>
<i>Litiumbromidi (LiBr)</i>	<i>Acros organics</i>	<i>for analysis / 99,0 %</i>	<i>A0268057</i>
<i>Vetyperoksidi (H₂O₂)</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a. / 30 %</i>	<i>2U74080709</i>
<i>Stabiloimaton asetoni (CH₃COCH₃)</i>	<i>WVR</i>	<i>99,5 %</i>	<i>0922770</i>

Taulukko 3. Watersin anioni- ja kationikromatografiemikakaalit.

Anioni-IC kemikaalit	Valmistaja	Puhtaus/ pitoisuus	Lot. nro.
Natriumglukonaatti ($C_6H_{11}NaO_7$)	Fluka Chemie AG	purum	71550
Boorihappo (H_3BO_3)	Riedel-de Haën AG	p.a.	31146
Natriumtetraboraattideka- hydraatti ($Na_2B_4O_7 \cdot x$ $10H_2O$)	Riedel-de Haën AG	p.a.	31457
Glyseroli ($C_3H_8O_3$),	Fluka Chemie AG	Puriss, p.a.	49770
Asetonitrili (C_2H_3N)	Rathburn Chemi- cals	HPLC	RH 1015
N-butanoli, ($CH_3(CH_2)_2CH_2OH$)	Fluka Chemie AG	HPLC	RH 1015
Natriumkloridi (NaCl)	Merck	Stand. / Cl^- 1000 mg/l	19897
Natriumnitraatti ($NaNO_3$)	Merck	Stand. / $NO_3^- - N$ 226,58 mg/l	19811
Natriumsulfaatti (Na_2SO_4)	Merck	Stand. / $SO_4^{2-} - S$ 333,8 mg/l	19813,
Kationi-IC kemikaalit	Valmistaja	Puhtaus/ pitoisuus	Lot. nro.
EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$)	Fluka Chemie AG	Puriss, p.a.	03610
Väkevä typpihappo (HNO_3)	Merck	Supra pure	441
Natriumkloridi (NaCl),	Fluka Chemie AG	AAS / Na^+ 1000 mg/l	71177
Ammoniumkloridi (NH_4Cl),	Merck	Stand. / $NH_4^+ - N$ 0.77648 mg/l	19812
Kaliumkloridi (KCl),	Fluka Chemie AG	AAS / K^+ 1000 mg/l	60032
Magnesiumnitraattihexa- hydraatti ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$),	Fluka Chemie AG	Stand. / Mg^{2+} 1000 mg/l	63044
Kalsiumnitraattitetrahyd- raatti ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)	Fluka Chemie AG	Stand. / Ca^{2+} 1000 mg/l	21058

Taulukko 4. Laitteistojen tiedot.

MARGA 2S ADI 2080	Valmistaja	Nro.
SAMPLE BOX 1: PM _{2,5}	Applicon Analytical	48220/003
SAMPLE BOX 2: PM ₁₀	Applicon Analytical	48220/004
DETECTOR BOX	Methrom AG	49915/001
Methrom 761 Ionikromatografi	Methrom AG	Kat. V5LNL00111 An. V5LNL00121
ANIONIKOLONNI (Metrosep ASupp 10 75/4.0)	Methrom AG	6.1020.070
KATIONIKOLONNI (Metrosep C 4 100/4.0)	Methrom AG	6.1050.410
WATERS-anioni-IC	Valmistaja	Nro.
PUMPPU, INJEKTORI, NÄYTTEENVAIHTAJA (Alliance 2695)	Waters Oy	M04SM7 569M
DETEKTORI (Johtokykydetektori :Model 432)	Waters Oy	A05432197M
ESIKOLONNI (Waters Anion Guard Pak)	Waters Oy	WAT010551
ANIONINKOLONNI (Waters IC–Pak A HR; 4,6 x 75 mm, 6 µm, täytetty polymetakrylaattianioninvaihtomassalla, kvaternääriset ammonium–ionit aktiivisina vaihtoryhminä)	Waters Oy	WAT026765
WATERS-kationi-IC	Valmistaja	Nro.
PUMPPU (kaksimäntöpumppu, model 515)	Waters Oy	L03515 323M
INJEKTORI, NÄYTTEENVAIHTAJA (Autosampler 717 plus)	Waters Oy	WAT078900 s/N MXCSM6381M
DETEKTORI (Johtokykydetektori: Model 431)	Waters Oy	001266,
ESIKOLONNI	Waters Oy	WAT044250
KATIONIKOLONNI (IC–Pak C M/D; 3,9 x 150 mm, 5 µm, täytetty polybutadieeni–maleiinihappopolymeerilla päällystetyllä silikamassalla)	Waters Oy	WAT036570

5.2 MARGA-laitteiston testaaminen

Opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa MARGA-laitteisto käyttöön sekä tehdä laitteistolle osittainen validointi ja tutkia sen toimintakykyä. Laitteiston käyttöönottoon liittyi laitteiston huoltaminen ja liuosten riittävydestä huolehtiminen. Lisäksi laadittiin käyttöohjeita laitteiston käynnistämiseen ja kolonnien vaihtoon. Tulosten korjaus sekä ongelmanratkaisu kuuluivat myös työhön. Ongelmia tuottivat mm. kationien sisäisen standardin (Li⁺) vasteen suuri vaihtelu, magnesium- ja kalsiumkontaminaation esiintyminen, kolonnien nopea kuluminen ja laitteiston pitäminen puhtaana ja toimintakuntoisena. Lisäksi seurattiin kunkin analyytin pitoisuuden vaihtelua aikavälillä 20.1.2010–25.5.2010.

Validoitavat parametrit olivat hiukkasnäytteiden toteamis- ja määrittämissrajat sekä kaasunäytteiden toistettavuus ja mittausepävarmuus. Kaasunäytteiden tuloksia testattiin myös t-testillä. Lisäksi tutkittiin MARGAn hiukkasnäytteiden tulosten luotettavuutta vertailumittauksilla. Opinnäytetyössä keskityttiin aikavälille 20.1.2010–25.5.2010, jolloin MARGA-laitteisto oli Helsingin Kumpulassa Ilmatieteen laitoksen pihalla. Vertailumittaukset aloitettiin 5.2.2010 ja ne kestivät 6.5.2010 asti.

5.2.1 Validointi

Toteamis- ja määrittämissrajat

Toteamisrajalla (*Limit of detection*, LOD) tarkoitetaan pienintä mahdollista pitoisuutta, jolla voidaan luotettavasti ilmoittaa, sisältääkö näyte tutkittavaa analyyttiä vai ei. Toteamisrajan tulee erota taustan aiheuttamasta satunnaisvaihtelusta riittävästi, jotta se on luotettava. Toteamisraja määritetään eri tavalla eri menetelmille. Kromatografisille menetelmille toteamisraja on yksinkertaisinta määrittää signaali/kohina -suhteella (S/N) kaavan 15 mukaisesti. [9, s. 9–11].

$$Toteamisraja = \frac{\text{signaali}}{\text{kohina}} = 3 \quad (15)$$

Määrittäysrajalla (*Limit of Quantitation*, LOQ) puolestaan tarkoitetaan pienintä mahdollista pitoisuutta, joka voidaan luotettavasti määrittää. Määrittäysrajan arvioimiseen on olemassa useita tapoja. Kromatografisille menetelmille määrittäysraja (16) lasketaan samalla tavalla kuin toteamisraja. Suhdeluku on tällöin 6 tai 10. [9, s. 11]

$$\text{Määrittäysraja} = \frac{\text{signaali}}{\text{kohina}} = 10 \quad (16)$$

Toteamis- ja määrittäysrajat MARGA-laitteiston hiukkasnäytteille laskettiin manuaali-injisointien antamien tuloksien pohjalta. Manuaali-injisointeja suoritettiin eri aikoina eri liuoksilla. Manuaali-injisointeihin käytettiin laboratorion *Watersin* ionikromatografian standardiliuoksia, joiden pitoisuudet on ilmoitettu taulukossa 8. Kationien toteamisrajat määritettiin kationistandardi 1:llä ja anionien toteamisrajat määritettiin anionistandardi 1:llä. Tuloksista laskettiin aluksi saantoprosentit, joita voidaan käyttää mm. menetelmän tarkkuuden arvioimiseen. Laskettuja toteamisrajoja verrattiin akkreditoitun menetelmän toteamisrajoihin sekä valmistajan lupaamiin toteamisrajoihin. Kaasuista rikidioksidi kvantitoidaan sulfaattina, typpihappo nitraattina, typpihapoke nitriitinä, suolahappo kloridina ja ammoniakki ammoniumina, joten kaasujen toteamis- ja määrittäysrajat saadaan näiden ionien rajoista. Ainoastaan nitriittiä (typpihapoke) ei voitu testata, koska sille ei ollut standardiliuosta.

Toistettavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan sitä tulosten täsmällisyyttä, joka saavutetaan kun analyysi suoritetaan toistettavissa olosuhteissa, ts. samalla menetelmällä ja laitteilla, samassa ympäristössä sekä samalla henkilökunnalla lyhyellä aikavälillä. Toistettavuutta voidaan arvioida esimerkiksi toistamalla määrittäykset useaan kertaan standardeista, vertailumateriaaleista tai lisäysnäytteistä ja laskemalla saatujen mittaustulosten välinen hajonta. [9.]

Toistomittauksista lasketaan keskiarvo (\bar{x}) ja keskihajonta (s) lasketaan kaavalla 17. Tämän jälkeen lasketaan vielä suhteellinen keskihajonta ($RSD\%$) kaavalla 18.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (17)$$

$$RSD - \% = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (18)$$

MARGA-laitteiston kaasunäytteiden tulosten toistettavuutta tutkittiin vertaamalla PM_{2,5}- ja PM₁₀-denudereista saatujen kaasujen (NH₃, HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂) mittaustuloksia aikavälillä 20.1.2010 – 25.5.2010. Toistomittauksia oli siis kaksi yhtä tuntia kohden. Tuloksista laskettiin keskiarvo (\bar{x}), keskihajonta (s) ja suhteellinen keskihajonta (RSD- %) ja lopuksi laskettiin keskimääräiset arvot ko. aikavälille. Toistettavuudella voidaan arvioida satunnaisvirhettä.

Toistettavuuden lisäksi t-testillä tutkittiin, erosivatko PM_{2,5}-denuderin kaasutulokset merkittävästi PM₁₀-denuderin kaasutuloksista. Nollahypoteesi (H₀) oli, että tulosten välillä ei ole eroa. Vastahypoteesi (H₁) oli, että tulosten välillä on eroa.

$$H_0: \mu_d = 0$$

$$H_1: \mu_d > 0$$

T-testissä tarkasteltiin sellaisia aikavälejä, jolloin pitoisuudet olivat suhteellisen suuria. Kullekin kaasulle valittiin 3 – 5 päivän pituinen aikaväli, jonka tuloksia tarkasteltiin. Tuloksista laskettiin erotus (d), erotusten keskiarvo (\bar{d}) ja keskihajonta (s_d) tutkitulla aikavälillä. Tämän jälkeen laskettiin arvo $t_{laskettu}$ kaavalla 19. Arvoa verrattiin $t_{taulukko}$ -arvoon 95 %:n luottamustasolla. Mikäli $t_{laskettu}$ on pienempi kuin $t_{taulukko}$, tulosten välillä ei ole merkittävää eroa. Mikäli taas $t_{laskettu}$ on suurempi kuin $t_{taulukko}$, tulokset eroavat merkittävästi toisistaan. [4.]

$$t_{laskettu} = \frac{|\bar{d}|}{s_d} \sqrt{n} \quad (19)$$

5.2.2 Vertailumittaukset

MARGAn hiukkasten sisältämien ionien tulosten luotettavuutta testattiin vertailumittauksilla, joissa MARGAn vieressä Kumpulassa kerättiin hiukkas-suodattimille sekä PM_{2.5}- ja PM₁₀-hiukkasia aikavälillä 5.2.2010–6.5.2010. Suodattimia kerättiin kahden viikon jaksoissa (14 suodatinta + 2 *blank*-suodatinta), minkä jälkeen vaihdettiin uudet suodattimet. Vaihto pyrittiin tekemään aina samaan aikaan. Yhden suodattimen keruu-aika oli 24 h. Ilmavirtaus suodatinten läpi oli 2 m³/h.

Kerätyt suodattimet ja *blank*-suodattimet uutettiin 30 min ultraäänihauteessa 10 ml:aan MilliQ-vettä. Näytteet analysoitiin kahdella ionikromatografilla akkreditoitun menetelmän mukaisesti. Suodattimista analysoitiin seuraavat anionit ja kationit:

- Cl⁻, NO₃⁻ ja SO₄²⁻,
- Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.

MARGAn tuloksista laskettiin vuorokausikeskiarvot ja ne yhdistettiin suodatinkeruutulosten kanssa samaan kuvaajaan. MARGAn tulosten ja suodatinkeruutulosten välistä riippuvuutta tutkittiin lisäksi piirtämällä kuvaajat, joissa x-akselilla on MARGAn tulokset ja y-akselilla suodatinkeruun tulokset. Kuvaajiin piirrettiin regressiosuora ja laskettiin suoran yhtälö sekä selitysaste (r^2). Selitysasteen arvosta saadaan korrelaatiokerroin (r) ottamalla siitä neliöjuuri. Mikäli korrelaatiokerroin ja suoran kulmakerroin lähestyvät yhtä, tulosten välillä voidaan todeta olevan korrelaatiota.

MARGAn ja suodatinkeruun tuloksia verrattiin laskemalla poikkeamat kullekin analytyille. Poikkeama kuvaa systemaattista virhettä, joka vaikuttaa aina samalla tavalla. Se voi johtua esim. väärin kalibroidusta tai viallisesta mittalaitteesta. Poikkeaman prosenttiosuus laskettiin kaavalla 20, jossa x on MARGAn tulos ja x_1 suodattimen eli vertailumateriaalin tulos. Koska myös suodatinkeruuseen liittyy mittausepävarmuutta, ei sen tuloksia voida pitää absoluuttisen oikeina.

$$\text{poikkeama- \%} = \frac{x - x_1}{x_1} \times 100\% \quad (20)$$

6 TULOKSET

6.1 Validointi

Toteamis- ja määrittämissrajat

Kaikille analyysiteille laskettiin toteamis- ja määrittämissrajat manuaali-injisointien tulosten pohjalta signaali/kohina -suhteella. Taulukkoon 5 on koottu lasketut toteamisrajat (LOD) neste- ja ilmapitoisuuksina. Ilmapitoisuus ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) laskettiin jakamalla nestepitoisuus ($\mu\text{g}/\text{l}$) luvulla 40. Lisäksi taulukossa 5 on valmistajan lupaamat toteamisrajat sekä *Watersin* ionikromatografian toteamisrajat sadenäytteiden hiukkasille. Taulukossa 6 on lasketut määrittämissrajat (LOQ) hiukkasille.

Taulukko 5. Toteamisrajat hiukkasten sisältämille ioneille.

Analyyytti	Laskettu LOD_{MARGA} ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Laskettu LOD_{MARGA} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valmistajan LOD_{MARGA} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	LOD_{Waters sadenäytteet} 2000 ($\mu\text{g}/\text{l}$)
Cl^-	1,0	0,03	0,005	10,0
NO_3^-	1,4	0,04	0,005	44,3
SO_4^{2-}	1,3	0,03	0,008	60,0
Na^+	2,4	0,06	0,008	2,0
NH_4^+	2,2	0,06	0,008	2,6
K^+	6,2	0,16	0,01	6,0
Mg^{2+}	4,9	0,12	0,01	3,0
Ca^{2+}	8,4	0,21	0,008	5,0

Valmistajan lupaamat toteamisrajat olivat noin kymmenen kertaa pienemmät kuin laskennalliset toteamisrajat sekä anioneille että kationeille. Oli hankala arvioida, kumpi oli lähempänä todellisuutta, mutta todettiin, että anioneja pitäisi testata vielä pienemmillä pitoisuuksilla, koska toteamisrajoiksi saatiin huomattavasti pienempiä pitoisuuksia, kuin testiliuos sisälsi (taulukko 7). Myös todelliset ilmapitoisuudet ovat usein hyvin pieniä. Toistomittauksia tuli-

si myös suorittaa enemmän, jotta arvio toteamisrajasta olisi luotettavampi. Laskennallisten anionien toteamisrajojen vertaaminen *Watersin* anionien toteamisrajoihin oli myös hankalaa, koska mitattavat pitoisuudet olivat huomattavasti suurempia vuorokausikeruussa verrattuna MARGAn tunnin mittaiseen keruu-aikaan. Toteamisrajoja ei ole välttämättä testattu *Watersilla* pienemmille pitoisuuksille, vaikka sillä todennäköisesti voidaan määrittää myös pienempiä pitoisuuksia. Kationien laskennalliset toteamisrajat verrattuna *Watersin* toteamisrajoihin vastasivat hyvin toisiaan. Anioneita ja kationeita voisi testata laimentamalla standardiliuos 1 esim. 1/2-, 1/5- ja 1/10-osaan. Pienillä pitoisuuksilla voidaan seurata kolonniin kuntoa, erityisesti anionikolonniin kohdalla.

Taulukko 6. MARGAn laskennalliset määritysrajat (LOQ).

Analyytti	LOQ ($\mu\text{g/l}$)	LOQ ($\mu\text{g/m}^3$)
Cl^-	3,4	0,09
NO_3^-	4,6	0,12
SO_4^{2-}	4,3	0,11
Na^+	7,9	0,20
NH_4^+	7,4	0,18
K^+	20,7	0,52
Mg^{2+}	16,2	0,40
Ca^{2+}	27,9	0,70

Toteamis- ja määritysrajojen arvioimiseen tehdyistä manuaali-injisoinneista laskettiin saantoprosentit ja ne on esitetty taulukossa 7. Saantoprosentit laskettiin, jotta voitiin arvioida tulosten tarkkuutta. Sekä anionien että kationien tulokset olivat hyväksyttäviä. Ainoastaan natriumin kohdalla saantoprosentti oli alhainen. Tehdyissä manuaali-injisoinneissa MARGA-ohjelmisto aloitti natriumin integroinnin liian myöhään ja osa piikistä jäi integroimatta. Testiliuosten pitoisuudet tutkittavien analyyttien suhteen olivat hyvin suuria verrattua ilmapitoisuuksiin, koska normaalisti mitatut ilmapitoisuudet ovat todella pieniä.

Taulukko 7. Manuaali-injisointien perusteella lasketut saantoprosentit.

<i>Analyytti</i>	<i>Laskennallinen pitoisuus (µg/l)</i>	<i>MARGAn tulos (µg/l)</i>	<i>Saanto- %</i>
Cl^-	29,3	32,4	111
NO_3^-	70,4	78,1	111
SO_4^{2-}	88,1	98,0	111
Na^+	19,7	11,7	59
NH_4^+	22,5	20,3	90
K^+	14,0	12,7	91
Mg^{2+}	10,0	8,2	82
Ca^{2+}	15,1	15,1	100

Toistettavuus

Taulukossa 8 on esitetty toistettavuuden tulokset. Odotetusti rikkidioksidin toistettavuus oli paras eli suhteellinen keskihajonta (RSD- %) oli pienin (4 %). Typpihapon ja typpihapokkeen toistettavuudet olivat myös hyviä. Suolahapon ja ammoniakkin tulokset ovat puolestaan huonoimpia. Suolahapon suuri suhteellinen keskihajonta (22 %) selittyy kolonnien nopealla kulumisella. Sen pitoisuudet ($0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) olivat myös huomattavan pieniä. Myös ammoniakilla pitoisuudet ($0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$) olivat keskimäärin pieniä. MARGA-ohjelmisto integroi toisinaan pienet ammonium-piikit yhdessä natriumin kanssa tai ei ollenkaan.

Taulukko 8. Toistettavuuden arviointi suhteellisen keskihajonnan avulla.

<i>Kaasu</i>	<i>HCl</i>	<i>HNO₂</i>	<i>SO₂</i>	<i>HNO₃</i>	<i>NH₃</i>
<i>ka</i> ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,08	0,41	3,50	0,96	0,13
<i>s</i> ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,01	0,02	0,01	0,05	0,02
<i>RSD- %</i>	22	6	4	6	21

T-testillä tutkittiin, oliko $PM_{2.5}$ -denuderista ja PM_{10} -denuderista saatujen kaasutulosten välillä merkittävää eroa. Oletuksena oli, että tulokset eivät eroa toisistaan (H_0). Tulokset koottiin taulukkoon 9, josta löytyy myös t-testissä tutkittu pitoisuusalue. Suolahapon $t_{laskettu}$ (9,487) oli suurempi kuin $t_{taulukko}$ (1,984). Myös ammoniakkin $t_{laskettu}$ (2,507) oli suurempi kuin $t_{taulukko}$ (1,984). 95 %:n luottamustasolla todettiin, että $PM_{2.5}$ -denuderin ja PM_{10} -denuderin tulosten välillä oli merkittävää eroa suolahapolla ja ammoniakilla. H_0 hylättiin suolahapon ja ammoniakkin osalta tutkitulla pitoisuusalueella. Ammoniakilla ja suolahapolla pitoisuudet olivat usein liian pieniä havaittavaksi ja se aiheutti tuloksiin suurta vaihtelua.

Typpihapokkeen $t_{laskettu}$ (0,974) oli pienempi kuin $t_{taulukko}$ (1,990). Myös typpihapon $t_{laskettu}$ (0,151) oli pienempi kuin $t_{taulukko}$ (1,980) ja rikkidioksidin $t_{laskettu}$ (0,342) oli pienempi kuin $t_{taulukko}$ (1,980). 95 %:n luottamustasolla todettiin, että typpihapokkeen, typpihapon ja rikkidioksidin $PM_{2.5}$ -denuderin ja PM_{10} -denuderin tulosten välillä ei ollut merkittävää eroa. H_0 jäi voimaan typpihapokkeen, typpihapon ja rikkidioksidin osalta tutkitulla pitoisuusalueella.

Taulukko 9. T-testin tulokset.

Kaasu	HCl	HNO₂	SO₂	HNO₃	NH₃
\bar{d}	-0,031	0,005	0,005	0,001	0,006
s_d	0,031	0,040	0,150	0,100	0,024
n	96	72	120	120	96
$t_{laskettu}$	9,487	0,974	0,342	0,151	2,507
$t_{taulukko}$ 95 %	1,984 <i>df = 100</i>	1,990 <i>df = 80</i>	1,980 <i>df = 120</i>	1,980 <i>df = 120</i>	1,984 <i>df = 100</i>
Pitoisuus- alue ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,024 - 0,314	0,149 - 0,654	0,282 - 9,714	0,706 - 3,971	0,008 - 0,109

Kaasunäytteiden tuloksista piirrettiin lisäksi kuvaajat ja regressiosuorat ($PM_{2.5}$ x-akselilla ja PM_{10} y-akselilla) (liite 1). Kuvaajien perusteella havaittiin, että $PM_{2.5}$ -denuderista ja PM_{10} -denuderista saadut tulokset korreloivat hyvin keskenään. Parhaat tulokset olivat rikkidioksidilla, typpihapolla ja typpihapokkeella. Ammoniakkin ja suolahapon kuvaajissa havaittiin enemmän vaihtelua.

Pitoisuuden vaihtelualue

Tammikuusta toukokuuhun (20.1.2010–25.5.2010) kerätystä datasta taulukoitiin kullekin analyyttille keskiarvot (ka), minimi- ja maksimiarvot sekä tulosten lukumäärä (n). Tulokset on esitetty taulukossa 10. Kaasuille laskettiin keskiarvot $PM_{2.5}$ - ja PM_{10} -*denudereista* tulleista tuloksista. Kaikista tuloksista poistettiin epävarmat tulokset (esim. uudelleenkäynnistyksen jälkeen ensimmäisten tuntien tulokset ovat epävarmoja) ja valmistajan antamia toteamisrajoja pienemmät arvot sekä nollat korvattiin valmistajan antamilla toteamisrajoilla.

Taulukosta 10 nähdään, että hiukkasten sisältämien ionien PM_{10} -pitoisuudet ovat oletetusti vähän suurempia kuin $PM_{2.5}$ -pitoisuudet. Kaasuista suolahapon ja ammoniakkin pitoisuudet olivat usein hyvin pieniä. Samoin hiukkasten sisältämien ionien kloridi-, natrium-, kalium- ja magnesiumipitoisuudet olivat pieniä. Kloridin PM_{10} - ja $PM_{2.5}$ -pitoisuudet ylittävät laskennallisen toteamisrajan (LOD) (taulukko 5), mutta $PM_{2.5}$:n keskiarvo jää alle määritysrajan (LOQ) (taulukko 6). Natriumilla PM_{10} :n pitoisuudet ylittävät usein toteamisrajan, mutta $PM_{2.5}$:n pitoisuudet eivät. Molemmat jäävät määritysrajan alle. Sekä kaliumin että magnesiumin pitoisuudet jäävät usein niiden laskennallisten toteamis- ja määritysrajojen alapuolelle. Kaikkien muiden analyyttien pitoisuudet ylittävät sekä toteamis- että määritysrajan.

Asentamalla kationi-IC:lle konsentroitintooppi saadaan kationit konsentroitua kymmenkertaisesti. Kloridin ja suolahapon tuloksiin vaikutti nopeasti kuluvat kolonnit, mutta vaihtamalla useammin esikolonne ja *inline*-suodattimia voitaisiin anionikolonnin käyttöikää mahdollisesti pidentää nykyisestä yhdestä kuukaudesta ja saada kloridi erottumaan paremmin.

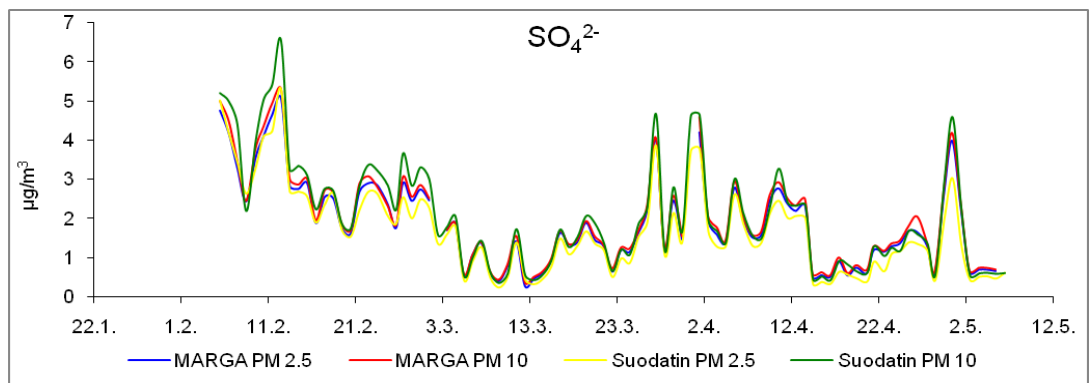
Taulukko 10. MARGAn tulosten keskimääräiset pitoisuudet (ka), minimi- ja maksimiarvot ja lukumäärä (n) aikavälillä 20.1.2010 – 25.5.2010.

Analyytti		ka ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	min ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n
HCl		0,08	0,005	3,22	2705
HNO ₂		0,41	0,005	2,58	2648
SO ₂		3,50	0,182	47,73	2641
HNO ₃		0,96	0,238	4,71	2603
NH ₃		0,13	0,010	2,29	2696
Cl ⁻	PM _{2.5}	0,06	0,005	3,78	2649
	PM ₁₀	0,11	0,005	4,31	2644
NO ₃ ⁻	PM _{2.5}	2,09	0,229	16,04	2623
	PM ₁₀	2,32	0,280	18,24	2616
SO ₄ ²⁻	PM _{2.5}	2,16	0,142	6,93	2631
	PM ₁₀	2,31	0,123	10,75	2628
Na ⁺	PM _{2.5}	0,04	0,005	1,02	2529
	PM ₁₀	0,08	0,005	1,81	2528
NH ₄ ⁺	PM _{2.5}	0,55	0,005	6,65	2648
	PM ₁₀	0,58	0,005	7,16	2621
K ⁺	PM _{2.5}	0,02	0,005	0,36	2543
	PM ₁₀	0,03	0,005	0,40	2527
Mg ²⁺	PM _{2.5}	0,04	0,005	0,66	2617
	PM ₁₀	0,08	0,005	0,99	2614
Ca ²⁺	PM _{2.5}	0,21	0,010	3,07	2613
	PM ₁₀	0,49	0,010	7,53	2589

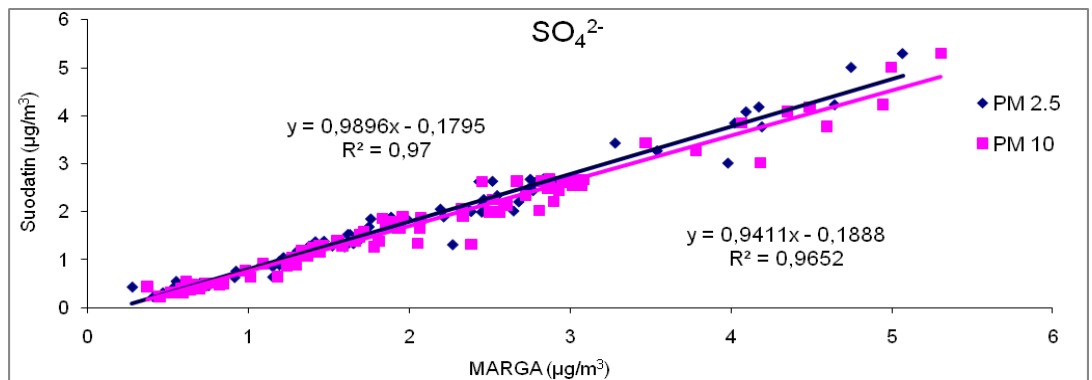
6.2 Vertailumittaukset

Vertailumittausten tuloksista piirrettiin kullekin tutkitulle analyytillle kuvaajat, joihin yhdistettiin MARGAn ja suodatinkeruun tulokset. Lisäksi piirrettiin kuvaajat, joissa x-akselilla oli MARGAn tulokset ja y-akselilla suodatinkeruun tulokset. Kuvaajiin laskettiin regressiosuora sekä suoran selityssaste. Piirretyistä kuvaajista nähdään helposti, kuinka hyvin menetelmät korreloivat keskenään. Oletettiin lisäksi, että PM_{10} -pitoisuudet korreloivat paremmin, koska ne ovat yleensä vähän suurempia. Ainoastaan sulfaattilla $PM_{2.5}$ -tulokset korreloivat paremmin kuin PM_{10} -tulokset. Vertailumittausten tuloksista laskettiin myös keskimääräiset poikkeamat. Pitoisuudet olivat kuitenkin niin pieniä, että prosenttiosuudet olivat suuria. Tulokset on esitetty liitteessä 2.

Odotetusti sulfaatin poikkeama oli pieni. Sulfaattitulokset MARGAlla ja suodatinkeruussa korreloivat hyvin keskenään, mikä nähdään kuvista 10 ja 11. Selityssaste sekä suoran kulmakerroin lähestyvät yhtä sekä PM_{10} :llä että $PM_{2.5}$:lla. Sulfaattipitoisuudet olivat usein korkeita ja siis helpompi kvantitoida luotettavasti. Sulfaattitulokset olivat vertailumittausten perusteella luotettavia.

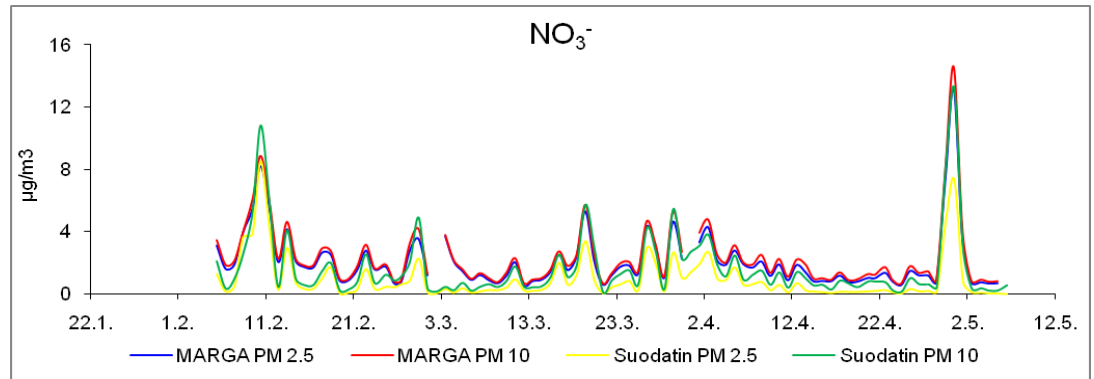


Kuva 10. Vertailumittaukset aikavälillä 5.2.–6.5.2010, Helsinki, Kumpula.

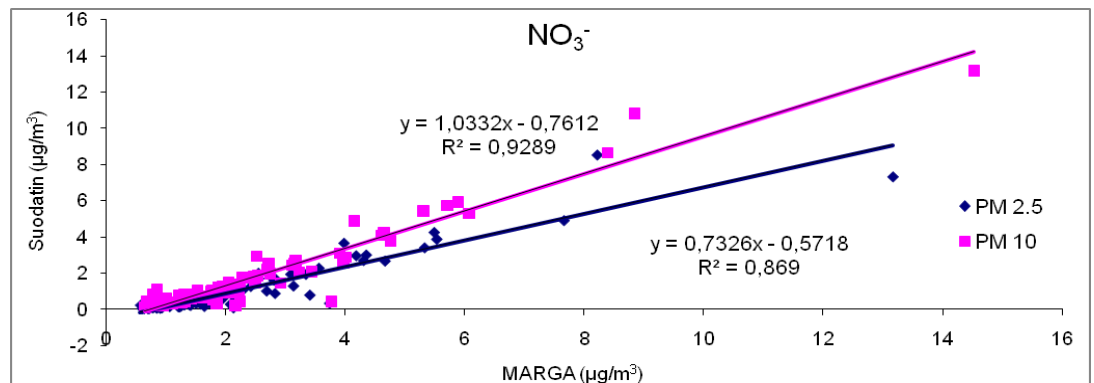


Kuva 11. Sulfaatin MARGA-tulosten ja suodatin-tulosten välinen korrelaatio.

Myös nitraattitulokset korreloivat hyvin (kuvat 12 ja 13). Nitraattipitoisuudet olivat usein korkeita ja helppo kvantitoida. Nitraatille (typpihapolle) on tyypillistä adsorboitua edestakaisin varsinkin kosteille pinnoille tai esim. suodatimien välillä, ja se voi aiheuttaa satunnaisvaihtelua tuloksiin. Kuvasta 12 nähdään, että nitraatin MARGA-tulokset olivat vähän suurempia verrattuna suodatinkeraukseen. Kuvan 13 suorien kulmakertoimet ja selitysasteet lähesyvät kuitenkin yhtä ja tuloksia voidaan pitää luotettavina.

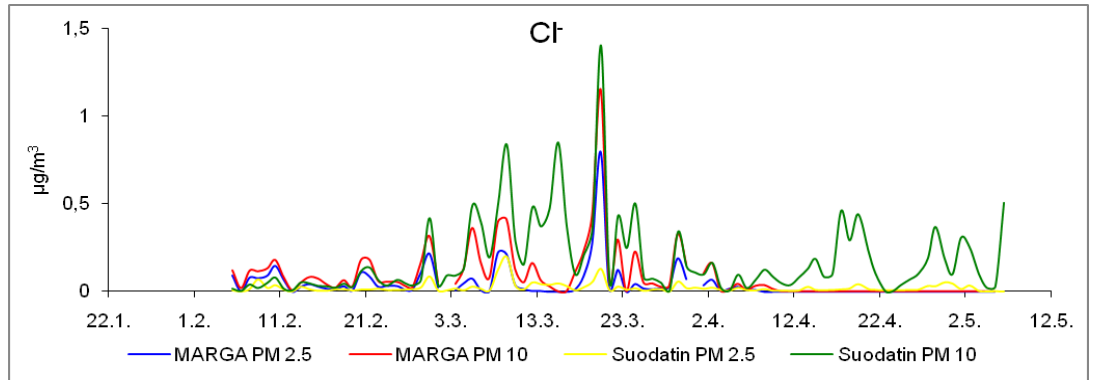


Kuva 12. Vertailumittaukset aikavälillä 5.2.–6.5.2010, Helsinki, Kumpula.

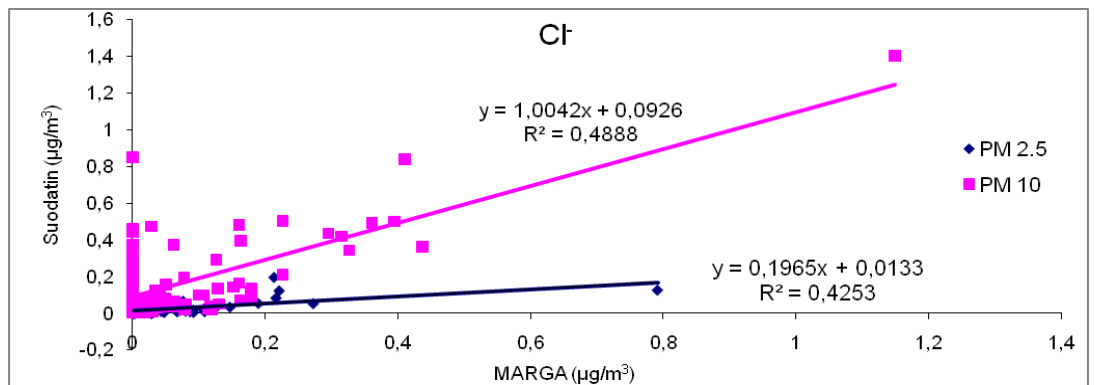


Kuva 13. Nitraatin MARGA-tulosten ja suodatintulosten välinen korrelaatio.

Kloridin pitoisuudet olivat usein hyvin pieniä, mikä vaikeutti sen kvantitointia. Kuvasta 14 nähdään, että MARGAn tulokset seurasivat suodatinkerauksen tuloksia, varsinkin vertailumittausten ensimmäisen kuukauden aikana, jolloin tulokset korreloivat jonkin verran keskenään. Kuvasta 15 kuitenkin nähdään, että tulokset eivät korreloineet juuri lainkaan keskenään. Kloridin määrittäminen MARGAlla on ollut hankalaa, koska kolonnin vanhetessa kloridipiikki häviää huomattavan nopeasti liuotinpäikkiin alle. Ongelma on korjattu vaihtamalla uusi kolonni. Uuden kolonnin vaihtaminen kerran kuukaudessa nostaisi kuitenkin käyttökustannuksia huomattavasti. Yhtenä vaihtoehtona on keilla vaihtaa esikolonnisuodatin ja *inline*-suodattimet useammin nykyisen kahden kuukauden sijaan.

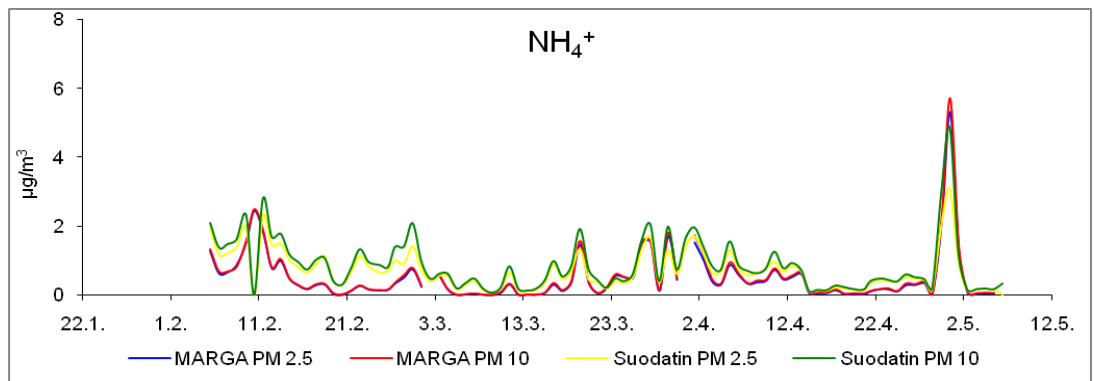


Kuva 14. Vertailumittaukset aikavälillä 5.2.–6.5.2010, Helsinki, Kumpula.

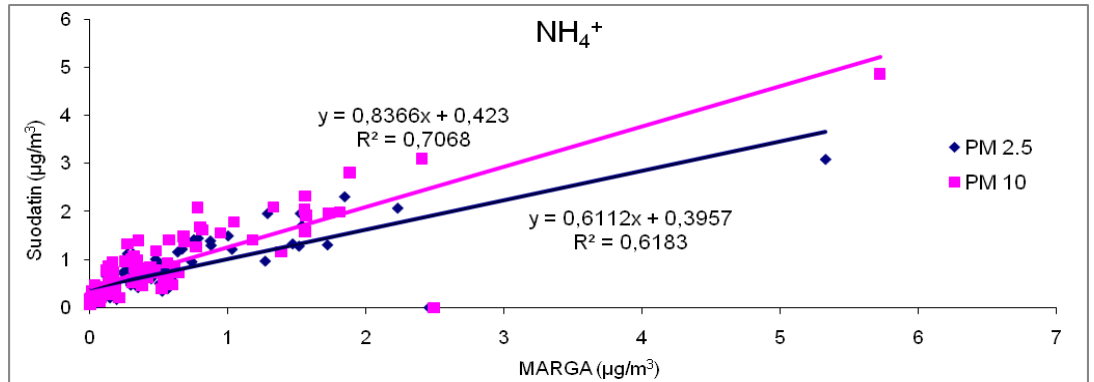


Kuva 15. Kloridin MARGA-tulosten ja suodatintulosten välinen korrelaatio.

Kationien analysointi on yleisesti ottaen hankalaa, koska pitoisuudet ovat pieniä ja kontaminaatiota tulee herkästi. Ammoniumin tulokset korreloivat kationeista parhaiten. Ammoniumilla oli keskimäärin suuremmat pitoisuudet ja pienin poikkeama verrattuna muihin kationeihin (taulukko 10). Ammoniumin MARGA-tulokset olivat hiukan pienempiä kuin suodatintulokset (kuva 16), mutta pitoisuuksien vaihtelu oli samanlaista. Menetelmien välillä havaittiin korrelaatiota (kuva 17) ja tuloksia pidettiin luotettavina.

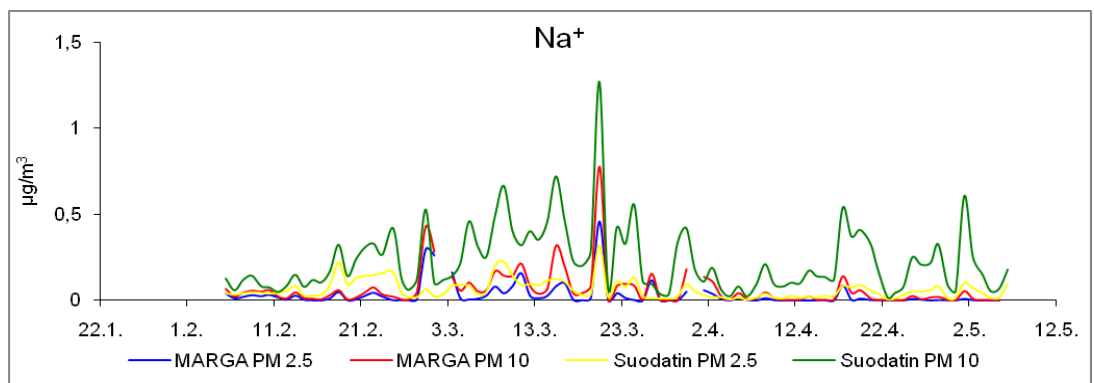


Kuva 16. Vertailumittaukset aikavälillä 5.2.–6.5.2010, Helsinki, Kumpula.

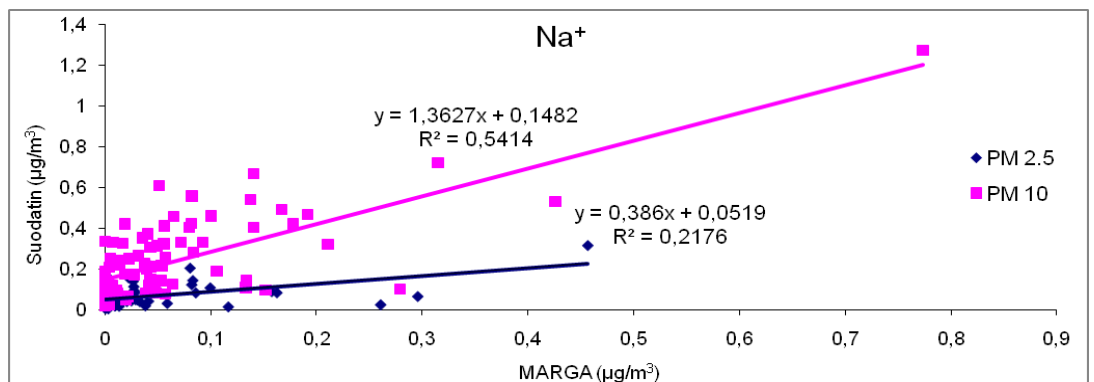


Kuva 17. Ammoniumin MARGA-tulosten ja suodatintulosten välinen korrelaatio.

Natriumilla molemmat MARGA-pitoisuudet jäivät selvästi suodatinkeruun PM_{10} -pitoisuuksien alle (kuva 18). $PM_{2.5}$ -suodatinpitoisuudet olivat lähempänä MARGAn tuloksia. Havaittiin, että menetelmien pitoisuuksien vaihtelu oli samanlaista. Tulosten välillä havaittiin vähäistä korrelaatiota (kuva 19). Natriumin MARGA-tuloksiin vaikutti, se että ohjelmisto ei aina integroinut Natriikka oikein, vaan aloitti sen liian myöhään tai se oli laskettu ammoniumiksi. Tämä havaittiin varsinkin pienimmillä pitoisuuksilla.

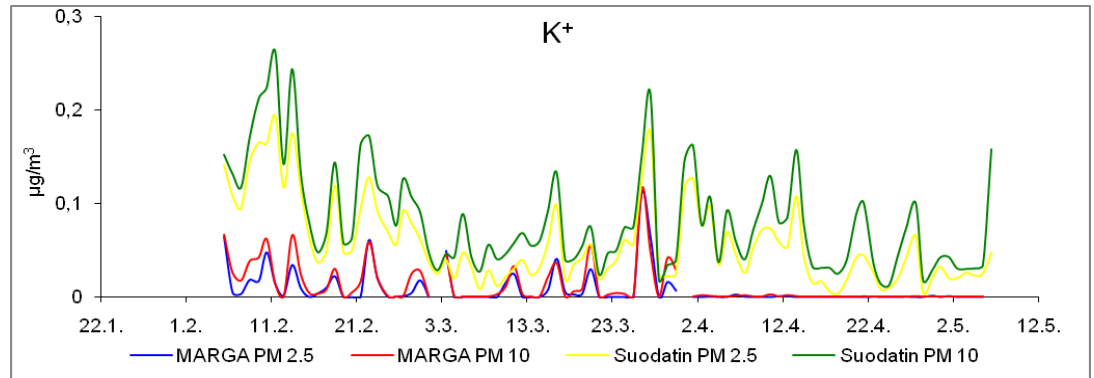


Kuva 18. Vertailumittaukset aikavälillä 5.2.–6.5.2010, Helsinki, Kumpula.

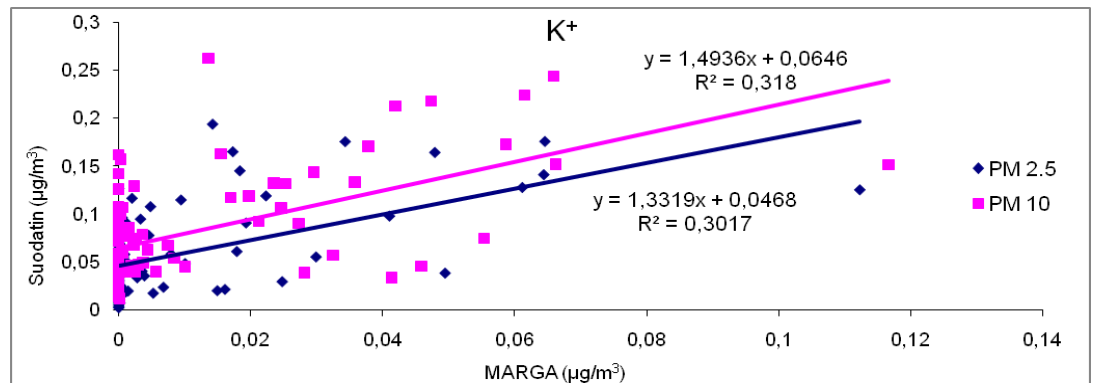


Kuva 19. Natriumin MARGA-tulosten ja suodatintulosten välinen korrelaatio.

Kaliumin MARGA-pitoisuudet seurasivat suodatinpitoisuuksien päivittäistä vaihtelua vertailumittausten alussa, mutta pitoisuudet olivat selvästi pienempiä ja huhtikuussa taso laski täysin (kuva 20). Pitoisuudet olivat niin pieniä, että MARGAlla kaliumin erottaminen taustakohinasta oli hankalaa. Kuvassa 21 ei havaittu korrelaatiota tulosten välillä. Todettiin, että kaliumin määrittäminen näin pienillä pitoisuuksilla ei ole luotettavaa. Konsentroidamalla näytteet voidaan tulosten luotettavuutta parantaa.

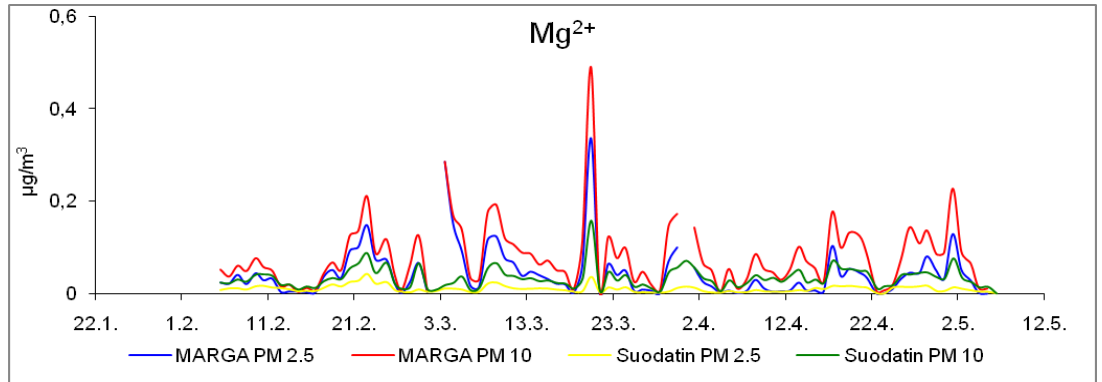


Kuva 20. Vertailumittaukset aikavälillä 5.2.–6.5.2010, Helsinki, Kumpula.

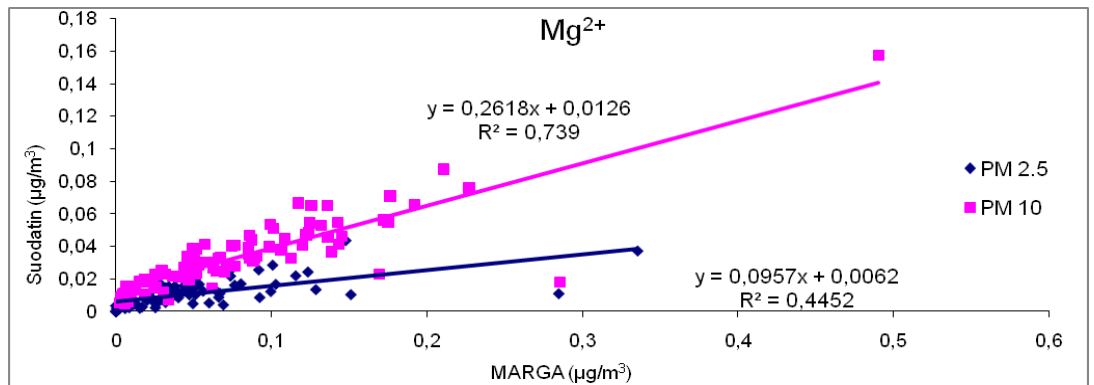


Kuva 21. Kaliumin MARGA-tulosten ja suodatintulosten välinen korrelaatio.

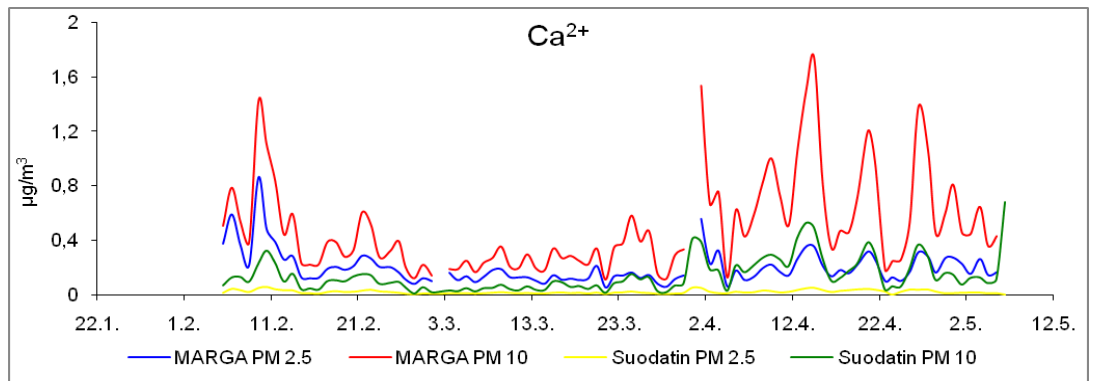
Magnesiumilla ja kalsiumilla MARGA-tulokset olivat selvästi suurempia suodatintuloksiin verrattuna (kuvat 22–25). Kuvista 22 ja 24 nähdään pitoisuuksien päivittäisen vaihtelun menetelmien välillä silti olevan samanlaista. Magnesiumin ja kalsiumin suuret poikkeamat johtuivat todennäköisesti kontaminaatiosta, joka huomattiin kevään 2010 aikana. Varsinkin toukokuussa oli runsaasti kontaminaatiota. Sitä tuli likaisesta *loopista* ja loppukesästä 2010 tilalle vaihdettiin uusi, puhdas konsentrinti/*looppi*, minkä jälkeen pitoisuudet pienenevät magnesiumin ja kalsiumin osalta. Kontaminaatiota tuli myös muualta laitteistosta, joten laitteiston osat tulisi pestä riittävän usein.



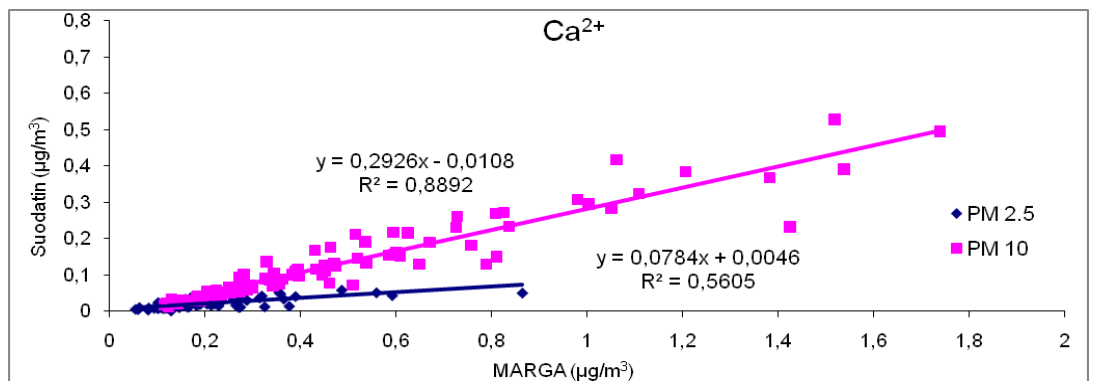
Kuva 22. Vertailumittaukset aikavälillä 5.2.–6.5.2010, Helsinki, Kumpula.



Kuva 23. Magnesiumin MARGA-tulosten ja suodatintulosten välinen korrelaatio.



Kuva 24. Vertailumittaukset aikavälillä 5.2.–6.5.2010, Helsinki, Kumpula.



Kuva 25. Kalsiumin MARGA-tulosten ja suodatintulosten välinen korrelaatio.

7 LOPPUPÄÄTELMÄT

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa MARGA-laitteisto käyttöön ja tutkia sen tulosten luotettavuutta osittaisella validoinnilla ja vertailumittausten avulla. Käyttöohjeet tarkistettiin ja laadittiin uusia ohjeita. Tulosten perusteella reagoitiin havaittuihin ongelmiin ja käyttöön otossa onnistuttiin. Todettiin kuitenkin, että MARGA-laitteisto vaatii vielä lisätutkimuksia joidenkin analyytien osalta. Laitteisto siirrettiin toukokuussa 2010 Helsingistä Hyytiälän met säasemalle. Tavoitteena oli osallistua laajaan mittauskampanjaan heinäkuussa ja siinä onnistuttiin. Tulevaisuudessa MARGA-laitteisto pysynee Hyytiälässä.

Laskennalliset toteamisrajat eivät yltäneet valmistajan antamiin rajoihin, jotka olivat noin kymmenen kertaa pienemmät. Toteamisrajoja tulisi tutkia vielä tekemällä enemmän toistomittauksia pienemmillä pitoisuuksilla. Todennäköistä kuitenkin on, että todelliset toteamisrajat ovat suurempia kuin valmistajan antamat rajat. Verrattaessa laskennallisia toteamisrajoja *Watersin* ionikromatografiin toteamisrajoihin todettiin kationeiden toteamisrajojen vastaavan hyvin toisiaan, anioneiden puolestaan ei. *Watersin* anionien toteamisrajoja ei luultavasti ole testattu pienemmillä pitoisuuksilla, koska pitoisuudet ovat yleensä niin korkeat suodatinkeruussa.

$PM_{2.5}$ -denuderin ja PM_{10} -denuderin kaasujen tulosten välistä toistettavuutta arvioitiin suhteellisen keskihajonnan avulla. Tulokset olivat hyväksyttäviä. Rikkidioksidin suhteellinen keskihajonta oli 4 %, typpihapon ja typpihapokkeen 6 %. Suolahapolla ja ammoniakilla suhteelliset keskihajonnat olivat suurempia, 22 % ja 21 %. T-testin perusteella rikkidioksidin, typpihapon ja typpihapokkeen tulosten välillä ei havaittu merkitsevää eroa eli $PM_{2.5}$ -denuderin ja PM_{10} -denuderin tulokset olivat samoja 95 %:n luottamustasolla ko. kaasujen osalta. Suolahapon ja ammoniakkin $PM_{2.5}$ - ja PM_{10} -tulokset erosivat merkittävästi 95 %:n luottamustasolla. Toisessa näytteenottolinjassa saattoi olla kontaminaatiota. Lisäksi suolahapon ja ammoniakkin pitoisuudet olivat usein liian pieniä kvantitoitavaksi ja anionikolonnin nopea kuluminen vaikutti tuloksiin.

Vertailumittausten pohjalta todettiin, että sulfaatin ja nitraatin tulokset olivat luotettavia. Sulfaatin ja nitraatin vuorokausi- ja tuntipitoisuudet olivat riittävän

korkeita. MARGAn tulokset korreloivat suodatinkeruuseen hyvin. Kloridin tulokset eivät korreloineet yhtä hyvin, mikä johtui todennäköisesti siitä, että kloridin vuorokausi- ja tuntipitoisuudet olivat hyvin pieniä seurattavalla aikavälillä.

Ammoniumin vertailumittausten tulokset olivat luotettavina. Sen vuorokausi- ja tuntipitoisuudet olivat korkeita verrattuna muiden kationeiden pitoisuuksiin. Muiden kationien tulokset eivät korreloineet yhtä hyvin. Natriumin, kaliumin, magnesiumin ja kalsiumin pitoisuudet olivat pieniä. Laitteistossa havaittiin magnesium- ja kalsiumkontaminaatiota, ja niiden pitoisuudet olivat todellisuudessa vielä alhaisemmat. Ongelma johtui todennäköisesti likaisesta *loopista*, joka vaihdettiin uuteen konsentroidintilooppiin loppukesästä 2010. Likainen *looppi* oli todennäköisesti myös syynä kationin sisäisen standardin vasteen vaihteluun, joka tasoittui konsentroidintiloopin vaihdon jälkeen. Kontaminaatiota tuli myös muualta laitteistosta.

Valmistajan antamien ohjeiden mukaan kolonnit vaihdetaan kolmesti vuodessa. Anionikolonne on kestänyt tyypillisesti noin kuukauden ajan, kunnes suolahappo ja kloridi eivät enää erotu. Kolonnin kulumista voitaisiin mahdollisesti ehkäistä vaihtamalla esikolonnisuodatin ja *inline*-suodattimet useammin, esim. kahden tai neljän viikon välein. Kationikolonne on kestänyt käyttökelpoisena kahdesta kolmeen kuukautta. Tutkimuksen aikana havaittiin, että laitteisto on herkkä kontaminaatioille. Todettiin, että laitteiston osat on syytä pestä vähintään kuukauden välein, jotta välttyään kontaminaatiolta. Myös manuaali-injisointeja tulisi tehdä useammin, vähintään kerran kuukaudessa. Manuaali-injisointien avulla voidaan arvioida kolonnien kuntoa.

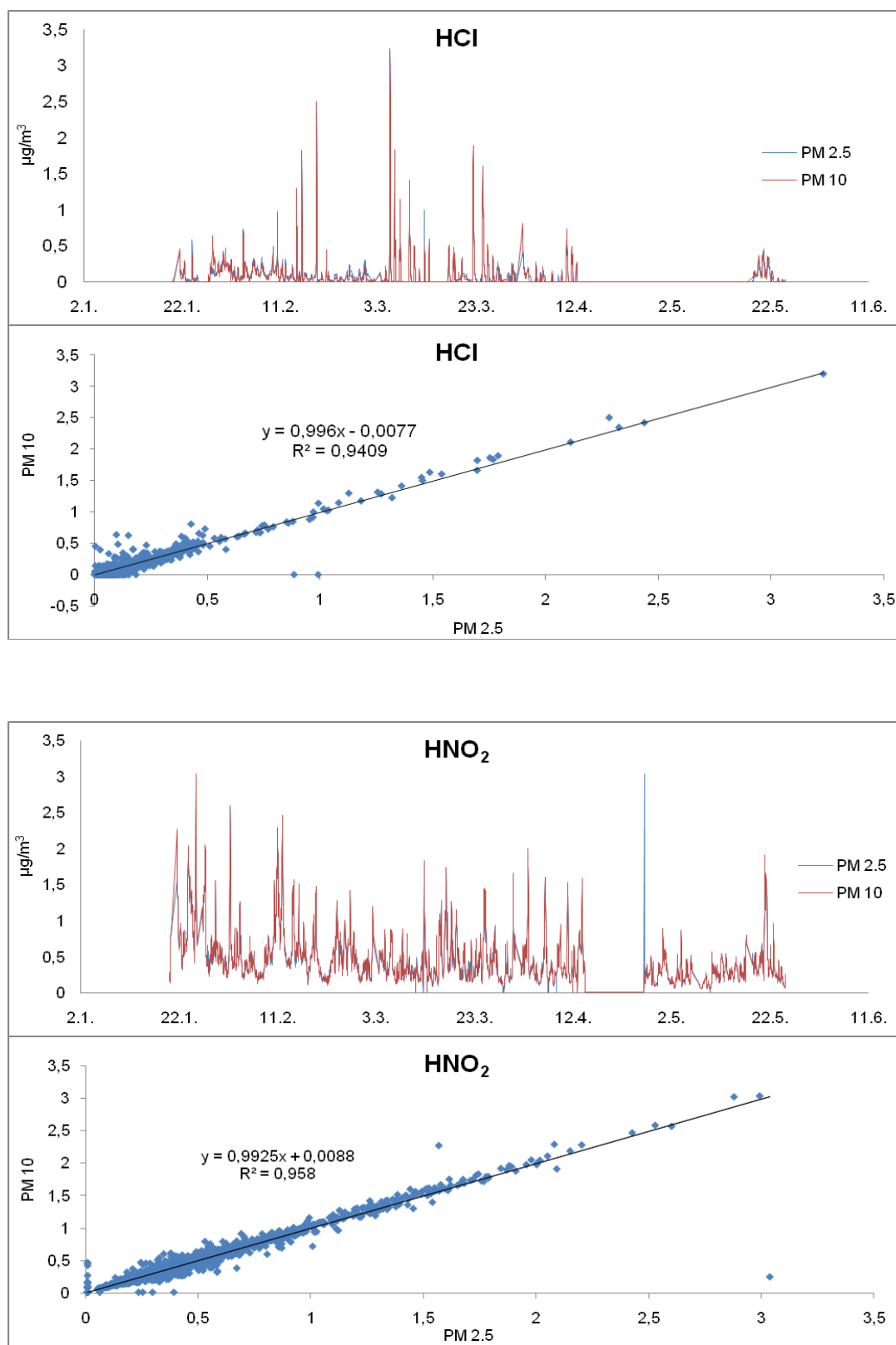
Validointitulosten ja vertailumittausten perusteella arvioitiin, että MARGA-laitteisto soveltuu sulfaatin, nitraatin ja ammoniumin sekä kaasuista rikkidioksidin, typpihapon ja typpihapokkeen luotettavaan määrittämiseen. Näiden analyyttien pitoisuudet olivat tutkimuksen aikana riittävän suuret luotettavaan kvantitointiin. Kloridin ja suolahapon pitoisuudet olivat usein liian pieniä havaittavaksi. Mikäli niitä halutaan määrittää luotettavasti, tulisi näytteet konsentroida. Kolonnien nopea kuluminen myös vaikutti tuloksiin. Ammoniakin ja varsinkin muiden kationeiden pitoisuudet olivat liian pieniä luotettavaan kvantitointiin. Tämän takia laitteistoon asennettiin kationeille konsentroidintilooppi, jolla näytteet konsentroidaan kymmenkertaisesti. Tällöin ne erottuvat paremmin ja niiden kvantitointi on luotettavampaa.

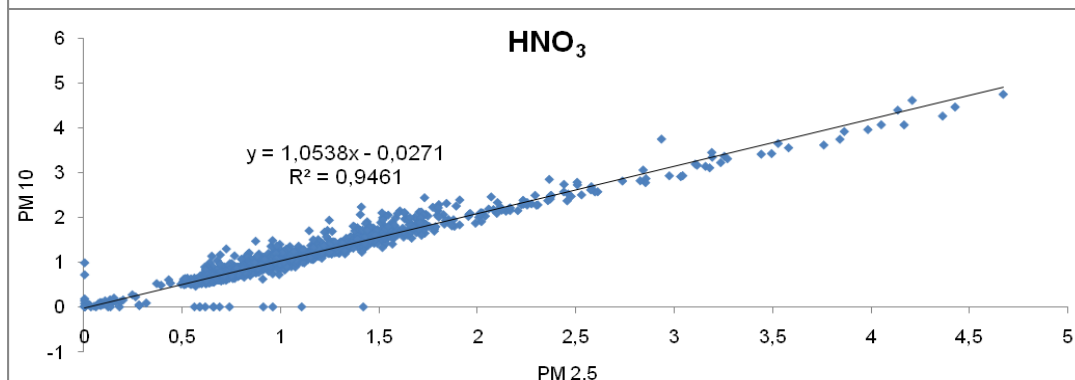
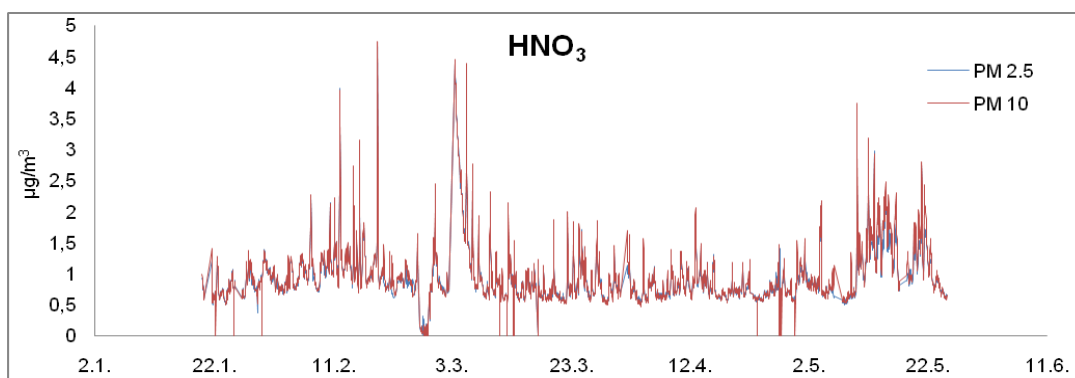
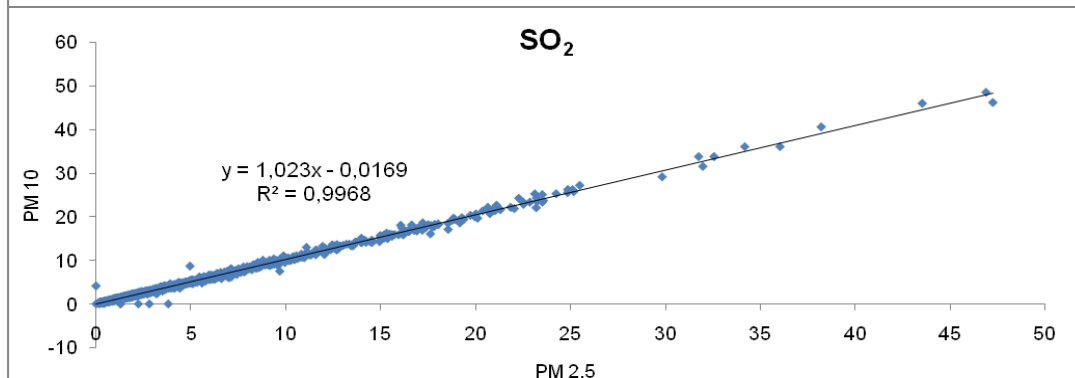
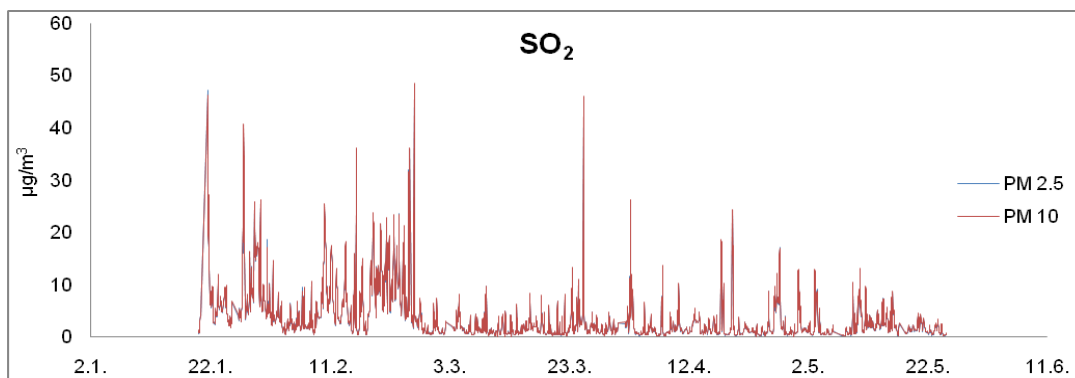
VIITELUETTELO

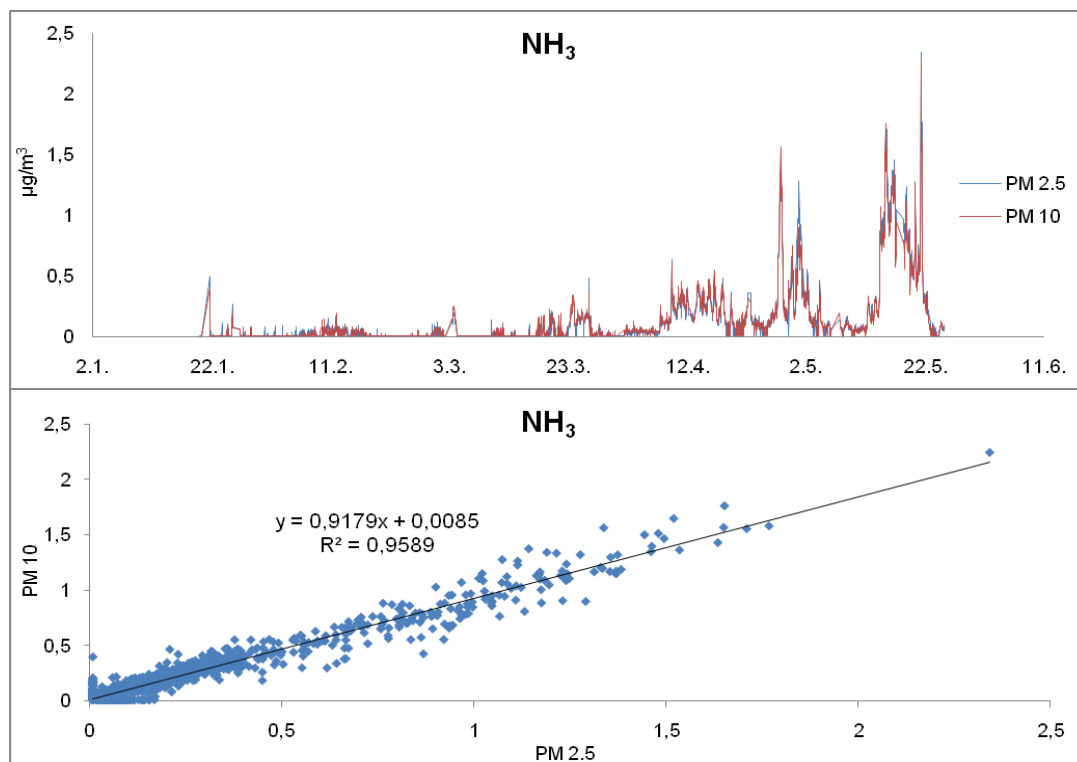
- [1] MARGA ADI 2080 manuaalit I–III, Applikon. 2009.
- [2] Peeters, A., *Principles Air Sampling in the Marga* –ppt -diat. Applikon analytical, 2009.
- [3] Peeters, A., *Principles Detection in the Marga (IC–theory)*-ppt -diat. Applikon analytical, 2009.
- [4] Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*. USA: W. H. Freeman and Company. 7. painos. 2007.
- [5] Jaarinen, S. Niiranen, J., *Laboratorion analyysitekniikka*. Helsinki: Edita. 2005.
- [6] Ilmanlaatuportaali, Hengitettävät hiukkaset. [verkkodokumentti, viitattu: 12.7.2010]. Saatavissa:
<http://www.ilmanlaatu.fi/ilmansaasteet/komponentit/pm10.html>
- [7] Karstastenpää, R. Pohjola, V. Walden, J. Salmi, T. Saari, H., *Ilmanlaadun mittausohje, versio 1.0*. Helsinki: Ilmatieteen laitos – Ilmanlaadun tutkimus. 2004.
- [8] Mäkinen, I. ym. *Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin*. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. 1996.
- [9] Manninen, P. Teräsahde, P., *Kemiallisten analyysimenetelmien validointiohje*. Helsinki: Elintarvikevirasto. 1997.
- [10] Ackermann–Liebrich, U. Ross Anderson, H. ym., *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide*. Saksa: WHO, 2003.
- [11] Hanke, M. Umann, B. Uecker, J. Arnold, F. Bunz, H., *Atmospheric measurements of gas–phase HNO₃ and SO₂ using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Monte Cimone*. Saksa: Atmos. Chem. Phys., 3, 417–436, 2003.

- [12] Methrom, *Theory of Ion Chromatography from Metrohm*. [verkkodokumentti, viitattu: 7.9.2010] Saatavissa:
http://metrohmuk.com/ion_chromatography.php
- [13] Norwegian Institute for Air Research, NILU, *EMEP manual for sampling and chemical analysis*. 2001. [verkkodokumentti, viitattu 26.9.2010] Saatavissa:
<http://tarantula.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>
- [14] Finlayson–Pitts, B. J. Pitts, J.N. Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. USA: Academic Press. 2000.
- [15] HSY, *Pienhiukkasten kaukokulkeumat*. [verkkodokumentti, viitattu 4.10.2010] Saatavissa:
<http://www.hsy.fi/seututieto/ilmanlaatu/vaikuttavatekijat/pienhiukkaset>
- [16] Scott, R. P. W., *Ion Chromatography*. UK: Library4Science. 2007.
- [17] Trebs, I. ym., *Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, s. 967–987, 2004.
- [18] Marley, N. A., Gaffney, J. S., Chapter 1: *Introduction to urban aerosols and their impacts*. USA: American Chemical Society, 2005.
- [19] Ilmatieteen laitos. [verkkodokumentti, viitattu 3.11.2010] Saatavissa:
<http://ilmatieteenlaitos.fi/>

KAASUNÄYTTEIDEN KUVAAJAT







VERTAILUMITTAUSTEN TULOKSET

		<i>ka</i> MARGA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	<i>n</i> MARGA	<i>ka</i> SUODATIN ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	<i>n</i> SUODATIN	Poik- keama ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Poik- keama (%)
Cl⁻	<i>PM</i> ₁₀	0,09	88	0,18	91	-0,09	-52
	<i>PM</i> _{2.5}	0,04	88	0,02	91	0,02	105
NO₃⁻	<i>PM</i> ₁₀	2,37	88	1,67	91	0,68	42
	<i>PM</i> _{2.5}	2,15	88	0,99	91	1,15	118
SO₄²⁻	<i>PM</i> ₁₀	2,00	88	2,09	91	-0,09	-5
	<i>PM</i> _{2.5}	1,89	88	1,70	91	0,20	11
Na⁺	<i>PM</i> ₁₀	0,06	88	0,23	91	-0,17	-73
	<i>PM</i> _{2.5}	0,03	88	0,06	91	-0,03	-51
NH₄⁺	<i>PM</i> ₁₀	0,54	88	0,88	91	-0,35	-38
	<i>PM</i> _{2.5}	0,52	88	0,71	91	-0,21	-27
K⁺	<i>PM</i> ₁₀	0,01	88	0,08	91	-0,07	-86
	<i>PM</i> _{2.5}	0,01	88	0,06	91	-0,05	-85
Mg²⁺	<i>PM</i> ₁₀	0,08	88	0,03	90	0,04	138
	<i>PM</i> _{2.5}	0,04	88	0,01	90	0,03	320
Ca²⁺	<i>PM</i> ₁₀	0,50	88	0,14	91	0,34	249
	<i>PM</i> _{2.5}	0,20	88	0,02	91	0,17	890