



HB CD-palosuojaja-aineen määrittäminen rakennusten eristejätteistä

Menetelmän kehitys ja validointi

Ilona-Sisko Heikkilä

OPINNÄYTETYÖ
Joulukuu 2019

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

HEIKKILÄ, ILONA-SISKO:
HBCD-palosuojaa-aineen määrittäminen rakennusten eristejätteistä
Menetelmän kehitys ja validointi

Opinnäytetyö 45 sivua, joista liitteitä 5 sivua
Joulukuu 2019

Tämä opinnäytetyö oli osa Tampereen Ammattikorkeakoulun ja Suomen Ympäristökeskuksen välistä hanketta, jonka tavoitteena oli tuottaa rakennusalan yrityksille ohjeistusta ja tietoa palosuojaa-aine heksabromisyklododekaanista, eli HBCD:sta. HBCD on ollut jo 1960-70 -luvulta lähtien runsaasti palosuojaa-aineena käytetty kemikaali, ja vielä 2000-luvun alkupuolella se on ollut yksi kolmesta käytetyimmistä palosuojaa-aineesta koko maailmassa. HBCD on kuitenkin vuonna 2013 lisätty Tukholman sopimuksen kieltoliitteeseen siten, että sen käyttö on sallittu vain rakennusten eristemateriaaleissa 5-10 vuoden siirtymäajalla. Lisäksi yhdisteelle asetettiin pitoisuusrajoitus, jonka ylittäessään eristemateriaali luetaan POP-jätteeksi. Tämä tarkoittaa sitä, että rakennuksia purkaessa niiden eristejätteet on tutkittava HBCD:n varalta, ja mikäli sitä havaitaan, on sen määrä jätteessä analysoitava.

Tämä työ oli jatkoa kahdelle aikaisemmalle hankkeeseen tehdylle opinnäytetyölle, joista ensimmäisessä kehitettiin alustava menetelmä HBCD:n määrittämiseen (Sandqvist. 2018) ja toisessa paneuduttiin näytteenkäsittelyyn ja kenttämittauksiin rakennuspurkutyömailla (Vogt. 2019). Tässä opinnäytetyössä kehitettiin ja validoitiin kaasukromatografi-liekki-ionisaatiolaitteistolle (GC-FID) menetelmä, jolla voitiin määrittää HBCD:a asetoniliuoksesta. Menetelmän toimivuutta testattiin myös aidoilla eristejätteenäytteillä. Tarkempaa validointia haikasi referenssinäytteen tai vertailulaboratorion analyysitulosten puute, joilla oltaisiin voitua todentaa laitteiston ja menetelmän oikeellisuus. Liuosten säilyvyyttä tutkittiin laboratorio-olosuhteissa, mutta säilyvyyden suhteen tulisi tehdä tarkempia tutkimuksia, mikäli menetelmää käytettäisiin jatkossa analyysipalvelulaboratoriossa. Lisäksi näytteenkäsittelyssä havaittiin jatkokehityksen aiheita.

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Laboratory Engineering

HEIKKILÄ, ILONA-SISKO:

Determination of HBCD Flame Retardant from the Insulation Waste of Buildings
Method Development and Validation

Bachelor's thesis 45 pages, appendices 5 pages
December 2019

This thesis was a part of a project between Tampere University of Applied Sciences and Finnish Environment Institute. The aim of this project was to develop and produce a guidance material for construction companies about a flame retardant chemical called hexabromocyclododecane (HBCD). HBCD has been used as a flame retardant since the 1960s and it was one of the three most commonly used flame retardants still at the beginning of the 2000s. In 2013, HBCD was added in Stockholm Convention and the use of HBCD was banned elsewhere but in insulation materials with a transition period of 5-10 years. If a HBCD concentration in the insulation waste exceeds 1000 mg/kg, the waste must be handled as toxic waste. That means that when old buildings are torn down, the insulation waste must be examined to verify the amount of HBCD it contains.

This thesis was a continuation to two different theses that have been done earlier in the project at the Tampere University of Applied Sciences. In the first one a preliminary method for the determination of HBCD was developed (Sandqvist. 2018) and the second thesis was about sample handling and field samplings in construction areas (Vogt. 2019). In this thesis a method for the determination of HBCD from acetone solution was developed using a gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) and the method was validated. The functionality of the method was evaluated using insulation waste samples. For a better validation reference samples or results from a reference laboratory would have been needed. The preservability of the chemicals was also examined, but if the method will be used in commercial use, the preservation of the samples should be studied in more detail. Moreover, some areas in the sample handling would benefit from further development.

Key words: HBCD, flame retardant, insulation materials, determination, GC-FID

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	TEORIA	7
	2.1 Palosuoja-aineet rakennuksissa.....	7
	2.2 Heksabromisyklododekaani	8
	2.3 Kaasukromatografia määritysmenetelmänä.....	10
	2.4 Menetelmänkehityksen ja -validoinnin periaatteet.....	12
3	TYÖN TAUSTA.....	14
4	MENETELMÄN KEHITYS.....	16
	4.1 Materiaalit, reagenssit ja laitteisto	16
	4.2 Esikokeet	18
	4.3 Laitteparametrien optimointi.....	19
	4.4 Lopullinen menetelmä	23
	4.5 Näytteenkäsittely ja menetelmän testaus.....	24
	4.6 Liuosten säilyvyyden tutkiminen.....	27
5	MENETELMÄN VALIDOINTI	29
	5.1 Lineaarisuus.....	29
	5.2 Määritysraja ja mittausalue	31
	5.3 Toistettavuus ja mittausepävarmuus.....	32
6	POHDINTA	35
	6.1 Menetelmänkehitys ja -validointi	35
	6.2 Näytteenkäsittely.....	36
	LÄHTEET	39
	LIITTEET	41
	Liite 1. Validointiajon mittaustulokset	41
	Liite 2. Validointiajon virhetarkastelu.....	43
	Liite 3. Validointiajon regressioanalyysi	45

LYHENTEET JA TERMIT

EPS	paisutettu polystyreeni
FID	liekki-ionisaatiodetektori
GC-FID	kaasukromatografi-liekki-ionisaatiodetektorilaitteisto
GC-MS	kaasukromatografi-massaspektrometri
GC	kaasukromatografi
HBCD	heksabromisyklododekaani
ISTD	sisäinen standardi
POP -yhdiste	pysyvä orgaaninen yhdiste
XPS	suulakepuristettu polystyreeni
XRF -laite	röntgenfluoresenssilaitte

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin osana Tampereen Ammattikorkeakoulun ja Suomen Ympäristökeskuksen yhteistä hanketta, jonka tarkoituksena on ollut kehittää rakennusliikkeille ohjeistusta ja tukimateriaalia heksabromisyklododekaani (HBCD) -nimisen palosuoja-aineen tunnistamiseksi rakennusten eristejätteistä. HBCD on 1960-luvulta lähtien rakennuksissa palosuoja-aineena runsaasti käytetty kemikaali, jonka käyttö muissa tuotteissa kuin eristemateriaaleissa on kielletty Tukholman yleissopimuksessa vuonna 2013. HBCD:n vaikutukset ovat laajat, ja se aiheuttaa vakavaa haittaa sekä ihmisille että ympäristölle, ja siksi onkin tärkeää, että HBCD:a sisältävä jäte käsitellään oikeaoppisesti.

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää sopiva menetelmä HBCD:n määrittämiseksi rakennusten eristejätteistä kaasukromatografi-liekki-ionisaatiolaitteistolla (GC-FID). Työn tarkoituksena oli määrittää menetelmälle sopivat laitteiston laiteparametrit ja sisäinen standardi, sekä validoida menetelmä. Tämä työ oli jatkoa useammalle hankkeeseen tehdylle opinnäytetyölle, joista etenkin aiemmin vuonna 2019 Julian Vogt:n tekemä eristejätenäytteiden käsittelyä ja kenttäkokeita koskeva työ toimi pohjana tälle opinnäytetyölle. Tämän työn menetelmänkehityksen taustalla toimi vuonna 2018 Olli Sandqvistin opinnäytetyössä HBCD:n määrittämiseen kehitetty analyysimenetelmä, jota oli tarve uuden näytteiden esikäsittelytavan myötä muokata käyttötarkoitukseen sopivammaksi.

2 TEORIA

2.1 Palosuoja-aineet rakennuksissa

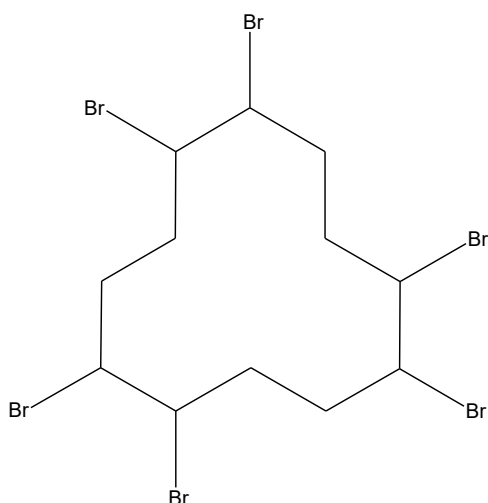
Rakennusten palosuojaus on jo pitkään käytössä ollut menettelytapa niiden paloturvallisuuden parantamisessa. Rakennusten palosuojauksella tarkoitetaan rakenteiden, esimerkiksi eristeiden käsittelyä sellaisella kemikaalilla, joka hidastaa tulipalon syttymistä tai etenemistä jossakin palamisprosessin vaiheessa. Palosuojaukselle on myös useita muita käyttökohteita, muun muassa palosuojatekstiilien valmistuksessa sekä erilaisten pintojen suojaamisessa. (Ahonen, Kallonen, & Ryyänen. 2001, 25.) Hyvä esimerkki palosuojatuista tekstiileistä on työvaatteet, jotka ovat käsitelty suojaamaan käyttäjäänsä tulelta ja kuumuudelta, tai vaikkapa rakennuksen sisätilojen sisustustekstiilit ja kangaspäällysteiset huonekalut. Palosuojauksen tarkoituksena on estää tai hidastaa joko tulipalon syttymistä tai palon etenemistä. Palosuojauksella pyritään saavuttamaan turvallisempia materiaaleja ja rakennuksia, sekä rakennuspaloissa antaa lisää aikaa rakennuksesta poistumiseen. (Allergia-, Iho- ja Astmaliitto. N.d.) Esimerkiksi suuressa julkisessa rakennuksessa, jossa oleskelee yhtäaikaaisesti paljon ihmisiä, tulipalon mahdollisuutta pyritään kaikin mahdollisin tavoin ehkäisemään, jolloin palosuojaus on yksi useista käytössä olevista keinoista.

Palosuojaustekniikoita ja -kemikaaleja on useita erilaisia, niin kuin on käyttökohteitakin. Erilaisilla suojattavilla materiaaleilla on erilaiset palamisominaisuudet, jotka riippuvat materiaalin kemiallisesta koostumuksesta ja fysikaalisista ominaisuuksista. Palo syttyy, kun materiaalin lämpötila kasvaa niin korkeaksi, että materiaalista vapautuvat haihtuvat kemikaalit voivat muodostaa ilman kanssa palaavan seoksen (Ahonen ym. 2001, 13). Palosuoja-aineiden toimintamekanismeja on useita ja ne estävät tulipalon syttymistä ja etenemistä sekä fysikaalisesti että kemiallisesti. Suojausteho ja -mekanismi riippuvat käytetyn aineen ominaisuuksista, jotka määrittelevät myös minkälaiseen ympäristöön, millaisille materiaaleille ja käyttökohteille aine soveltuu. (Ahonen ym. 2001, 32–33.)

Palosuojauksen haitat johtuvat pääosin palosuojakemikaalien ominaisuuksista, joita ei välttämättä tiedetä riittävän tarkasti. Monet palosuojakemikaalit ovat myrkyllisiä ja haitallisia ympäristölle ja ihmisten terveydelle, joten niiden runsas käyttö useissa eri materiaaleissa herättää kysymyksiä niiden turvallisuudesta. (Cordner. 2016, 3.) Tutkimuksia eri kemikaalien turvallisuudesta ja mahdollisesta haitallisuudesta tehdään jatkuvasti, ja mitä enemmän tietoa kemikaaleista saadaan, sitä paremmin voidaan kehittää korvaavia menettelytapoja tai materiaaleja, sekä rajoittaa haitallisten kemikaalien käyttöä sekä valmistusta. Jotkin yhdisteet, kuten tässä opinnäytetyössä käsitellyn HBCD:n hävitys vaatii erikoistoimenpiteitä, jotta yhdisteestä ei aiheutuisi haittaa tai vaaraa ympäristölle ja ihmisille (Suomen Ympäristökeskus. 2018).

2.2 Heksabromisyklododekaani

HBCD on halogenoituihin sykliisiin hiilivetyihin kuuluva yhdiste, joka on ollut yleisesti käytössä palosuoja-aineena etenkin 1960-70 -luvuilla (Suomen Ympäristökeskus. 2018, 1). HBCD:n kemiallisessa rakenteessa halogeenisubstituenttina on bromi, jolloin yhdiste kuuluu bromattuihin palosuoja-aineisiin. HBCD:n molekyylikaava on $C_{12}H_{18}Br_6$ ja sen yleinen rakennekaava on esitetty kuviossa 1.



KUVIO 1. HBCD:n yleinen rakennekaava.

HBCD:n kaupalliset valmisteet sisältävät yleensä yhdisteen kolmea stereoisomeeriä, jotka ovat α -, β - ja γ -isomeerit. Näistä γ -HBCD:a on eniten 75-89 % osuudella ja β -HBCD:a vähiten 1-12 % osuudella. α -HBCD:n osuus vaihtelee

yleensä 10-13 % välillä. (Eljarrat & Barceló. 2011, 11.) Eri isomeerit pystytään erottelemaan toisistaan korkean erotuskyvyn nestekromatografialla (Webster, Bersuder, Tronczynski, Vorkamp, & Lepom. 2010, 8). HBCD:n vesi-oktanoli-jakautumiskerroin on 5,62, mikä tarkoittaa sitä, että yhdiste on rasvahakuinen ja se onkin todettu biologisesti kertyväksi. Se on haitallinen ihmisen lisääntymis-terveydelle, sekä erittäin myrkyllistä vesieliöille. (Sigma-Aldrich. 2019.) HBCD:n oletetaan myös kertyvän maaperän sedimentteihin. (Eljarrat & Barceló. 2011, 11). HBCD:n sulamispiste on 188 °C ja se alkaa kiehumaan lämpötilan noustessa yli 190 °C (Sigma-Aldrich. 2019). Yhdisteen ominaisuuksiin kuuluu myös se, että se ei muodosta kovalenttista sidosta palosuojatun materiaalin molekyylin kanssa. Tämä tekee yhdisteestä vähemmän stabiilin materiaalissa, mikä lisää riskiä päästöjen muodostumiseen. (Eljarrat & Barceló 2011, 11).

HBCD lasketaan POP-yhdisteeksi, eli pysyväksi orgaaniseksi yhdisteeksi (Persistent Organic Pollutant). Tämä tarkoittaa sitä, että yhdiste on biologisesti kertyvä, ja se varastoituu elävien organismien kudoksiin, eikä hajoa helposti. (Suomen Ympäristökeskus. 2019.) Nämä ominaisuudet tekevät HBCD:sta erityisen vaarallisen, sillä se on ollut erittäin runsaasti käytetty palosuojauksessa monenlaisissa materiaaleissa, joista sillä on pääsy ihmisten ja eläinten elimistöön sekä ympäristöön.

HBCD:a on käytetty palosuoja-aineena eniten paisutetuissa polystyreeni- (EPS) ja suulakepuristetuissa (XPS) polystyreenieristeissä. Nämä ovat tyypillisesti rakennuksissa käytettyjä eristemateriaaleja, joista EPS-eristeitä kutsutaan myös styrokseiksi. HBCD lisätään käyttökohteeseensa sekoittamalla se esimerkiksi eristeen raaka-aineen joukkoon, jolloin sitä on tasaisesti koko materiaalissa. Yhdistettä on käytetty palosuojaukseen myös tekstiileissä, mutta vähemmän, kuin eristemateriaaleissa (Eljarrat & Barceló 2011, 7, 11.)

HBCD oli maailmanlaajuisesti yksi kolmesta käytetyimmistä palosuojakemikaalista yhä 2000-luvun alkupuolella, mutta vuonna 2013 se lisättiin Tukholman yleis-sopimukseen kieltoliitteeseen. Sopimuksessa HBCD:n käyttö rajoitettiin ainoastaan EPS - ja XPS -eristeisiin siten, että sen käytöstä on luovuttava 5-10 vuoden sisällä, ja muihin kohteisiin yhdisteen käyttö kiellettiin kokonaan. Euroopan Unionin alueella Tukholman sopimuksen asettamat rajoitukset tulivat voimaan vasta

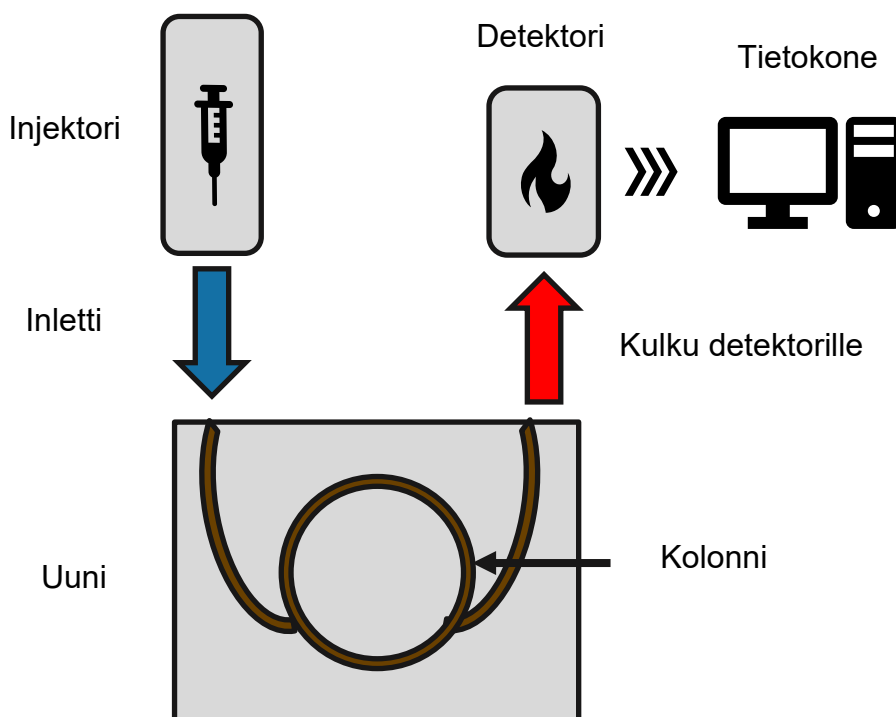
maaliskuussa 2016. Tukholman sopimuksessa asetettiin pitoisuusrajoitus, jonka mukaan yli 1000 mg/kg HBCD:a sisältävä jäte on käsiteltävä POP-jätteenä ongelmajätelaitoksessa. Tämä rajoitus tuli käyttörajoituksesta poiketen voimaan jo heti vuonna 2013. (Suomen Ympäristökeskus. 2018,1–2.) Ennen vuotta 2016 eristeisiin lisätty HBCD on saanut luvan pysyä käytössä, mutta muutosten voimaantulon jälkeen eristeisiin lisätty HBCD on täytynyt olla tiedossa esimerkiksi tuotemerkinnöillä koko eristeen elinkaaren ajan. Näin HBCD:n läsnäolo voidaan tunnistaa ilman erillisiä mittauksia. (2019/1021.) POP -jätteiden luovutuksiksi hävitystavoiksi lasketaan polttaminen tai fysikaaliskemiallinen käsittely ongelmajätelaitoksessa (Ympäristöministeriö. 2016).

2.3 Kaasukromatografia määritysmenetelmänä

Kaasukromatografia on nimensä mukaisesti kromatografinen analyysimenetelmä, jolla erotellaan ja tunnistetaan yhdisteitä sekä määritetään niiden pitoisuuksia. Kromatografialle tyypilliseen tapaan yhdisteiden erottuminen tapahtuu kahden eri faasin, liikkuvan ja pysyvän faasin, eli stationäärifaasin välillä. Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina toimii jokin inertti kaasu, esimerkiksi helium ja pysyvänä faasina joko kiinteä tai nestemäinen aine. Yhdisteiden erottuminen perustuu niiden suhteellisen höyrynpaineen eroihin, sekä kiinnittymiseen stationäärifaasiin. (McNair & Miller 2009, 3.) Kaasukromatografian perusrakenteeseen kuuluu injektor, inletti, uuni, kolonni, detektor ja tietokone, jotka on esitetty kaaviokuvana kuviossa 2.

Injektorissa näytettä imetään haluttu määrä ruiskulla ja injektoidaan inlettiin. Yleensä injektointitilavuudeksi riittää 1 µl, mutta näytteestä riippuen suurempaakin tilavuutta voidaan käyttää. Inletin tarkoituksena on höyrystää näyte kaasumaiseen muotoon korkean lämpötilan ja paineen vallitessa ja syöttää se kantajakäsitteeseen, eli liikkuvan faasin mukana uunissa sijaitsevaan kolonniin. (McNair & Miller 2009, 14.) Uuni ylläpitää haluttua lämpötilaa, ja tarpeen mukaan uunin lämpötilaa voidaan säädellä analyysiajon aikana. Yhdisteiden varsinaisen erottuminen tapahtuu kolonnissa, jossa sijaitsee stationäärifaasi. Erilaisia stationäärifaasimateriaaleja on useita, ja sopivin valitaan tutkittavien yhdisteiden ominaisuuksien mu-

kaan. Eri yhdisteet pidättäytyvät stationäärifaasiin eri pituisiksi ajoiksi, jonka jälkeen ne irrottautuvat ja kulkeutuvat kantajakaasun mukana detektorille (McNair & Miller 2009, 14).



KUVIO 2. Kaasukromatografien rakenteen kaaviokuva.

Liekki-ionisaatiotektorin, eli FID -detektorin toiminta perustuu näytteessä olevien molekyylien ionisoimiseen korkeassa lämpötilassa palavassa liekissä, ja ionien havaitsemiseen niiden varauksen perusteella. FID-detektorilla palavana kaasuseoksena käytetään hapen ja vedyn seosta. Liekissä näytemolekyylit ionisoituvat, ja syntyneet ionit kerätään elektrodikeräimelle, josta saadaan muodostettua signaali. (McNair & Miller. 2009, 115–116.) Signaali tallentuu kromatogrammiin, jossa jokainen yksittäinen yhdiste nähdään piikkinä ajan suhteen. Piikin korkeus ja leveys kertovat yhdisteen runsaudesta suhteessa muihin näytteessä oleviin yhdisteisiin. Piikkien pinta-alojen ja tunnettujen standardinäytteiden avulla voidaan määrittää näytteiden pitoisuuksia tutkittavan yhdisteen suhteen. Kaasukromatografien ja FID-detektorin yhdistelmästä käytetään lyhennettä GC-FID, joka on myös tässä opinnäytetyössä käytetty analysilaitteisto.

GC-FID -laitteisto soveltuu haihtuvien, hiiltä sisältävien ja happi-vetyliekissä palavien yhdisteiden analysointiin. Yhdisteet, jotka eivät sisällä hiiltä, eivät anna

lainkaan vastetta, tai vaste on häviävän pieni. Tämä johtuu siitä, että hiilettömät yhdisteet eivät pala tai ionisoidu liekissä, eikä vastetta näin ollen muodostu. Tämä ominaisuus on hyödyksi kantajakaasuille, sillä ne eivät tällöin tuota häiriötä analyysiin. (McNair & Miller. 2009, 117–118.) GC:n etuja ovat sen monikäyttöisyys, muokattavuus, hyvä tarkkuus ja resoluutio, helppokäyttöisyys ja yksinkertaisuus. GC on helposti muokattavissa erilaisilla detektoreilla ja kolonneilla soveltumaan monenlaiseen analytiikkaan.

2.4 Menetelmänkehityksen ja -validoinnin periaatteet

Menetelmänkehityksellä ja -validoinnilla tarkoitetaan jonkin tietyn yhdisteen tai yhdisteryhmän tutkimiseen tarkoitettun analyysimenetelmän suunnittelua, luomista, kehittämistä ja testausta, sekä menetelmän toimivuuden varmistamista. Menetelmänkehityksen ja -validoinnin tavoitteena on tuottaa sellainen analyysimenetelmä, joka soveltuu tutkittavien yhdisteiden tai ominaisuuksien analysoimiseen ja jolla saadaan oikeita ja luotettavia tuloksia. Tällä prosessilla pyritään varmistamaan analyysin ja tulosten laatu, oikeellisuus ja jäljitettävyys. (Mittateknikan keskus. 2005, 25.) Validointiparametrejä on useita, ja niistä yleensä valitaan menetelmän ja analyysin kannalta oleellimmat sisällytettäväksi validointiin. (Hägg. 2016, 7.) Esimerkkejä yleisimmistä ja tärkeimmistä validointiparametreistä on luetteloitu alla:

- Havaitsemisraja ja määrittäysraja
- Lineaarisuus ja lineaarinen alue
- Määrittäysalue ja mitta-alue
- Resoluutio ja herkkyys
- Selektiivisyys, spesifisyys
- Mittausepävarmuus, häiriöalttius
- Toistettavuus, toistuvuus, uusittavuus

Menetelmänkehitys ja validointi kuuluvat oleellisena osana laboratorion laatu järjestelmään, joka on yksi peruselementeistä laboratorion toiminnalle. Menetelmänkehitys on esimerkiksi välttämätöntä sellaisessa tilanteessa, jossa halutulle

määritykselle ei ole olemassa valmista, standardisoitua menetelmää. Siinä tapauksessa menetelmä on pystytettävä itse, ja se on muokattava tarkoitukseensa sopivaksi. Menetelmänkehitys on myös tarpeen silloin, kun halutaan muokata jo valmista standardimenetelmää sopimaan paremmin oman laboratorion olosuhteisiin. Validoinnilla varmistetaan menetelmän toimivuus, laatu ja soveltuvuus käyttötarkoitukseensa, mitkä ovat edellytyksiä oikeaoppiselle ja laadukkaalle laboratorioanalyysityölle. Validointi on tärkeää niin kaupallisten laboratorioden analyysipalveluiden tarjoamiseen, kuin yrityksen sisäisten analyysien tuottamiseen.

Tähän opinnäytetyöhön valittiin validointiparametreiksi havaitsemisraja ja määrittäysraja, lineaarisuus ja lineaarinen alue, toistettavuus ja mittausepävarmuus. Näillä validointiparametreilla on mahdollista määrittää menetelmän perustason toimivuus ja luotettavuus, mutta tarkempaan ja spesifimpään oikeellisuuden määrittämiseen tarvittaisiin referenssimateriaaleja, joita ei tässä opinnäytetyössä ollut mahdollista käyttää. Referenssimateriaali on jokin sellainen yhdiste, jonka pitoisuus tiedetään tarkasti, ja jota voidaan käyttää osoittamaan laitteen ja menetelmän oikeellisuutta ja paikkansapitävyyttä (Hägg. 2016, 27).

Havaitsemisrajalla tarkoitetaan pienintä analyytin pitoisuutta, joka voidaan laitteen ja menetelmän puitteissa havaita luotettavasti (Hägg. 2016, 20). Se eroaa määrittäysrajasta siten, että määrittäysraja on pienin mahdollinen analyytin pitoisuus, jolle voidaan määrittää myös virhearvio mittaustuloksen lisäksi (Hägg. 2016, 26). Lineaarisuudella tarkoitetaan sitä, että tutkittavan analyytin aiheuttama mittauslaitteelta saatu vaste on lineaarinen sen oletetun pitoisuuden suhteen. Lineaarinen alue tarkoittaa yleensä samaa kuin mittausalue, mikä on se pitoisuusalue, jossa menetelmällä voidaan määrittää tutkittavaa analyyttiä käyttötarkoitukseen soveltuvalla tarkkuudella. (Hägg. 2016, 23.) Toistettavuus kuvaa menetelmällä tai laitteella saatujen tulosten keskinäistä yhteneväisyyttä mittaolosuhteiden, laitteiston, kokeen suorittavan henkilön, menetelmän ja laboratorion pysyessä samana. (Hägg. 2016, 31). Mittausepävarmuudella tarkoitetaan kaikkien mittaukseen liittyvien epävarmuustekijöiden summaa. Näihin tekijöihin kuuluvat mm. mittalaitteen virhe, epävarmuustekijät reagensseissa, laboratorioastioissa, liuosten valmistuksessa sekä näytteiden käsittelyssä ja säilytyksessä. (Hägg. 2016, 23.)

3 TYÖN TAUSTA

Tämä opinnäytetyö oli osa Tampereen Ammattikorkeakoulun ja Suomen Ympäristökeskuksen yhteistä hanketta, jossa pyrkimyksenä on tuottaa ja kehittää rakennusalan yrityksille ohjeistus HBCD:n tunnistamiseen rakennusjätteistä sekä niiden oikeaoppiseen hävitykseen. Koska EPS - ja XPS – eristeet saa tavallisesti jätehuollossa sijoittaa sekajätteeseen tai muovinkeräykseen, on tärkeää, että HBCD:a sisältävät materiaalit saadaan poistettua, ja hävitettyä niin, ettei kemikaalista aiheudu vaaraa ihmisille tai ympäristölle. (Pirkanmaan Jätehuolto. N.d.) Tämän työn sisältö on osa HBCD:n hävitysprosessia, johon kuuluu useita eri vaiheita eri tahojen toimesta. Oikeaoppinen hävitysprosessi alkaa yhdisteen tunnistamisesta rakennusten purkujätteistä, sillä HBCD:n läsnäoloa jätteissä ei voida paljain silmin havaita. Kun yhdiste on havaittu purkujätteistä, niistä toimitetaan näytteet analysoivaan laboratorioon, jossa sopivalla menetelmällä varmistetaan, onko havaittu yhdiste juuri HBCD:a ja ylittääkö sen pitoisuus näytteessä POP-jäteluokittelun rajan.

Eristenäytteiden kenttäkokeista ja näytteenkäsittelystä on tehty opinnäytetyö Tampereen Ammattikorkeakoulussa aiemmin vuonna 2019 (Vogt. 2019). Tämän kyseisen opinnäytetyön mukaan näytteille tehdään rakennuspurkutyömaalla esikokeet röntgenfluoresenssi- eli XRF -laitteella, jolla etsitään poikkeuksellisen suuria bromipitoisuuksia jätteissä. Runsas bromipitoisuus kertoo, että jätteessä on todennäköisesti käytetty jotain bromattua palosuoja-ainetta, joka voi mahdollisesti olla HBCD:a. Mutta koska XRF -laitteella ei voida tunnistaa yhdisteitä, on eristeille tehtävä jatkotutkimuksia. Jätteestä, jossa bromia on havaittu, otetaan näyte, johon lisätään analyysipuhdasta asetonia. HBCD liukenee asetoniin melko hyvin, joten sitä voidaan käyttää HBCD:n eristämiseen näytteestä. Asetoniliuos siirretään sopivaan suljettavaan näyteastiaan, jonka tulisi olla mahdollisimman kirkasta ja läpinäkyvää materiaalia. Asetoniliuoksen bromipitoisuus mitataan uudelleen XRF-laitteella liuoksen ollessa suljetussa näyteastiassa. (Vogt. 2019, 17–19.) Mikäli näytteessä edelleen on korkea bromipitoisuus, se sisältää todennäköisesti HBCD:a, sillä kaikki bromatut palosuoja-aineet eivät liukene asetoniin, joten tämä ominaisuus tekee HBCD:n erottamisesta helpompaa. Asetoniin liuotetut näytteet toimitetaan laboratorioon analysoitaviksi, jotta voidaan varmistua

siitä, että havaittu bromipitoinen yhdiste todella on HBCD ja selvitetään sen pitoisuus näytteessä.

Tämä opinnäytetyö oli jatkoa kaiken kaikkiaan kahdelle eri opinnäytetyölle, jotka kuuluivat myös Suomen Ympäristökeskuksen ja Tampereen Ammattikorkeakoulun yhteiseen hankkeeseen. Menetelmän kehityksen pohjana käytettiin vuonna 2018 tehtyä opinnäytetyötä, jossa HBCD:n määrittämiseen ja näytteenkäsittelyyn oli kehitetty täysin uusi menetelmä kaasukromatografille (Sandqvist. 2018). Näytteiden kenttäkokeita ja näytteenkäsittelyä koskeva opinnäytetyön valmistuttua aiemmin vuonna 2019 syntyi tarve uudelleenlaiseen menetelmään, jossa HBCD voitaisiin määrittää suoraan kenttäkokeisiin valmistelluista näytteistä.

4 MENETELMÄN KEHITYS

4.1 Materiaalit, reagenssit ja laitteisto

Työn kokeellisessa osassa mittaukset tehtiin käyttäen analyysipuhtaita kemikaaleja. Standardiliuokset valmistettiin kaupallisesta HBCD:sta ja analyysipuhtaasta asetonista. Menetelmässä päädyttiin käyttämään sisäisen standardin menetelmää tuomaan luotettavuutta analyysiin. Sisäiseksi standardiksi valittiin heksadekaani, joka on kemiallisilta ominaisuuksiltaan HBCD:n kaltainen, mutta eroaa siitä riittävästi, ja on lisäksi analysoitavissa GC-laitteella. Työssä käytettyjen kemikaalien puhtaudet ovat esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Työssä käytetyt kemikaalit ja niiden puhtaudet.

Kemikaali	Puhtaus
1,2,5,6,10-Heksabromisyklododekaani	95 %
n-Heksadekaani	98 %
Asetoni	100 %

Työssä käytettiin Agilent 7820A GC System kaasukromatografia, FID- detektorilla varustettuna. Laitteisto on esitetty kuvassa 1. GC:lla kantajakaasuna käytettiin puhdasta heliumia, ja detektorilla palavina kaasuina käytettiin hapen ja vedyn seosta.



KUVA 1. Agilent 7820A GC-System.

Näytteinä käytettiin EPS-eristettä, jonka tiedettiin sisältävän HBCD:a. Eristenäytteet oli kerätty rakennuspurkutyömaalta, ja niiden sisältämän HBCD:n pitoisuus oli määritetty ulkopuolisessa laboratoriossa. Analyysituloksia ei kuitenkaan saatu käytettäväksi tähän opinnäytetyöhön vertailumateriaaliksi.



KUVA 2. Näytteenä käytettyä EPS-eristettä.

4.2 Esikokeet

Reagensseille tehtiin esikokeet ennen varsinaisten liuosten valmistamista. Esikokeissa testattiin silmämääräisesti HBCD:n ja heksadekaanin liukoisuutta asetoniin liuottamalla kumpaakin reagenssia dekantterilaseissa. Liuotuskokeessa havaittiin, että heksadekaani liukenee asetoniin ongelmitta, mutta HBCD vaatii huolellisen sekoituksen liuetakseen kokonaan. Molemmat liuokset olivat lopputilanteessa kirkkaita, eikä silmin katsottaessa ollut havaittavissa samentumaa, sakkaa tai liukenemattomia kiteitä. Esikokeiden perusteella todettiin, että asetonia voidaan käyttää analyysissä liuottimena, ja heksadekaani sopi käytettäväksi sisäisenä standardina (ISTD).

Liuotuskokeiden liuoksia laimennettiin hieman asetonilla, ja ne analysoitiin GC-FID-laitteella. Kolonniksi valittiin HP-1, joka soveltuu poolisten yhdisteiden analysoimiseen. Lämpötilaohjelman ja muiden laiteparametrien valitsemiseen käytettiin aiemmin hankkeessa tehdyn opinnäytetyön mukaista menetelmää pohjana, ja liuotetuille reagensseille tehtiin esikoemittaukset seuraavanlaisin laiteparametrein (Sandqvist. 2018, 25.):

TAULUKKO 2. Esikokeiden laiteparametrit.

Kolonne	HP-1	pituus halkaisija kiinteä faasi	30 m 0,32 mm 1 µm
Inletin lämpötila	225 °C		
FID-lämpötila	300 °C		
He -virtausnopeus	6,5 ml/min		
Injektointitilavuus	1 µl	Split 1:1	

Kuten taulukossa 2 on esitetty, inletin lämpötila oli menetelmässä 225 °C, joka on reilusti yli HBCD:n kiehumispisteen. Detektorin asetuksina olivat laitevalmistajan ilmoittamat optimiasetukset kyseiselle detektorille. Injektointityyppi oli alkuperäisessä, pohjana käytetyssä menetelmässä splitless -injektio, mutta se päätettiin vaihtaa split -injektioon, sillä se rasittaa laitteistoa vähemmän.

TAULUKKO 3. Esikokeiden lämpötilaohjelma.

		Lämpötila °C	Lämpötilan nostonopeus °C/min	Pito
Lämpötilaohjelma	1	100		
	2	190	10	
	3	250	20	
	4	280	5	
	5	320	60	1 min

Taulukossa 3 on esitetty lämpötilaohjelma, joka oli täysin samanlainen kuin edellisessä opinnäytetyössä kehitetyn menetelmän lämpötilaohjelma (Sandqvist, 2018, 25). Esikokeilla saatiin yhdisteet näkyviin kromatogrammiin, mutta yhdisteiden piikit olivat muodoltaan epäsymmetrisiä. HBCD:n retentioajaksi saatiin noin 15 min ja ISTD:n retentioajaksi noin 9,5 min.

4.3 Laiteparametrien optimointi

Piikkien tunnistaminen

Esikokeiden perusteella aloitettiin tutkimaan tarkemmin yhdisteiden erottumista kromatogrammissa käyttämällä liuoksia, joissa oli tunnettu pitoisuus sekä HBCD:a että ISTD:a. Lämpötilaohjelma ja laiteparametrit pidettiin samana, mutta kantajakaasuvirtauksen nopeutta laskettiin 6,0 ml/min, ensimmäisellä mittauksella sen oltua 6,5 ml/min. Tällä toivottiin hieman pienempää piikkien häntimistä. Kromatogrammeissa oli edelleen havaittavissa ylimääräisiä piikkejä oletetuilla oikeilla retentioajoilla, joiden epäiltiin olevan mahdollisesti epäpuhtauksia reagensseista.

Liuoksissa olevat epäpuhtaudet päätettiin tunnistaa käyttäen kaasukromatografi-massaspektrometrilaitteistoa (GC-MS), jotta voitiin olla varmoja siitä, mikä kromatogrammissa esiintyvistä piikeistä oli tutkittavan yhdisteen. GC-MS-laitteelle luotiin menetelmä käyttäen samaa lämpötilaohjelmaa ja laiteparametrejä kuin GC-FID-laitteella, lukuun ottamatta kolonnia, jota ei tämän tutkimuksen lyhyiden vuoksi vaihdettu. Käytetty kolonni oli DB-5MS, joka on samankaltainen kuin HP1, joten se soveltui tähän mittaukseen.

Analyysin tuloksista havaittiin, että ylimääräiset piikit olivat todennäköisesti peräisin HBCD -reagenssista, mikä oli täysin ymmärrettävää, sillä kyseisen reagenssin puhtaus oli vain 95 %. ISTD:lle saatiin tunnistettua piikki, mutta HBCD:lle ei laitteiston tietokannasta löytynyt luotettavia vastaavuuksia. Tästä huolimatta tultiin siihen tulokseen, että tuntematon piikki kuului HBCD:lle, sillä liuosten valmistamiseen oli käytetty puhtaita ja tuoreeltaan avattuja reagensseja, joissa ei ylimääräisiä kontaminantteja oletettu olevan.

Lämpötilaohjelman optimointi

Erottavuutta pyrittiin saamaan paremmaksi lämpötilaohjelman muokkauksella. Lämpötilan nostonopeutta kasvatettiin, tavoitteena saada yhdisteet kulkeutumaan nopeammin kolonnin läpi, jolloin piikkien tulisi olla terävämpiä ja symmetrisempiä. Lämpötilaohjelmaa muokattiin taulukon 4 mukaisesti, jossa muutokset ovat merkitty punaisella.

TAULUKKO 4. Lämpötilaohjelman toinen versio. Muutokset merkitty punaisella.

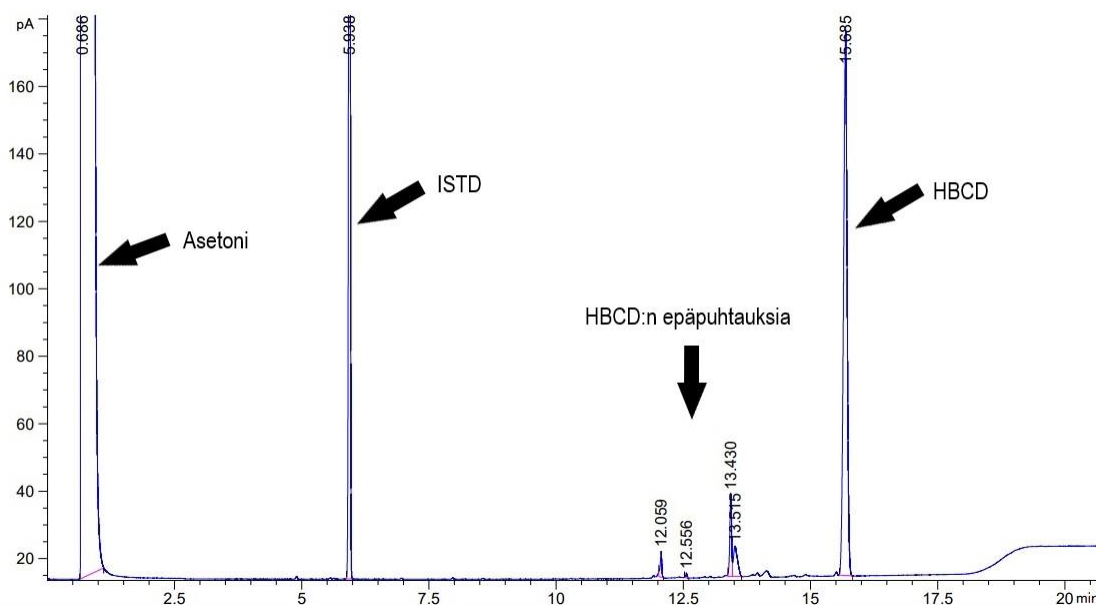
		Lämpötila °C	Lämpötilan nostonopeus °C/min	Pito
Lämpötilaohjelma	1	100		
	2	190	20	
	3	250	20	
	4	280	10	
	5	320	60	-

Lämpötilan nostonopeuden kasvattaminen aiheutti sen, että HBCD:lle ei saatu vastetta lainkaan, joten lämpötilaohjelma palautettiin ennalleen. Huonon erottamisen syyksi epäiltiin vuorostaan liian nopeaa lämpötilan nostonopeutta, mutta ennen lämpötilaohjelman enempiä muokkauksia päätettiin kokeilla alkuperäisellä lämpötilaohjelmalla toista kolonnia.

Kolonnin valinta

Alkuperäinen kolonni vaihdettiin toiseen HP-1 -kolonniin, jossa oli ohuempi, 0,25 µm paksuinen pysyvä faasi alkuperäisen 1 µm sijaan. Testiä varten valmistettiin kolme koestandardia, jotka sisälsivät sekä HBCD:a 500, 1000 ja 1500 mg/l, että ISTD:a 50 mg/l. Koestandardit ajettiin uudella kolonnilla, ja havaittiin, että on-

gelma yhdisteiden erottumisessa oli kolonnissa, sillä yhdisteet erottuivat erinomaisesti uudella kolonnilla. Pysyvä faasi oli ensimmäisessä HP-1 -kolonnissa liian paksu yhdisteille, etenkin HBCD: lle, eivätkä ne jostain syystä päässeet kulkeutumaan kolonnin läpi vaivatta, ja tästä johtui retentioaikojen venyminen.



KUVIO 3. Valmiin standardiliuoksen esimerkkikromatogrammi

Kuviossa 3 on esitetty erään koestandardin kromatogrammi, jossa yhdisteiden erottuvuus on erinomainen ja piikit ovat teräviä sekä selkeitä. Kromatogrammista nähdään myös hyvin HBCD -reagenssin sisältämien epäpuhtauksien piikit, jotka tunnistettiin työn aiemmassa vaiheessa GC-MS -laitteistolla.

Inletin lämpötilan optimointi

Inletin lämpötilan vaikutusta tutkittavien yhdisteiden vasteisiin kromatogrammissa tutkittiin mittaamalla ensimmäistä koestandardia viidessä eri inletin lämpötilassa. Mittaustuloksista otettiin ylös sekä yhdisteiden piikkien korkeudet, että pinta-alat, sekä retentioajat, ja mittaustulokset koottiin taulukkoon 5.

TAULUKKO 5. Inletin lämpötilan vaikutus piikkien korkeuksiin ja pinta-aloihin.

Lämpötila °C	Piikin korkeus		Piikin pinta-ala	
	HBCD 500 mg/l	ISTD	HBCD 500 mg/l	ISTD
200	255.6	223.3	1150.2	522.5
215	253.1	212.4	1083.9	519.6
220	258.8	205.3	1033.8	523.2
225	241.5	203.8	1023.3	513.6
230	257.5	179.3	935.3	517.7

Mittaustuloksista havaittiin, että inletin lämpötilaa nostaessa yhdistepiikkien vasteet pääosin pienenevät. Paras vaste HBCD:lle saatiin 200 °C lämpötilassa, mutta inletin lämpötila päädyttiin kuitenkin muuttamaan 220 °C lämpötilaan, jotta sillä voitaisiin ehkäistä inletin ennenaikaista likaantumista. Lämpötila haluttiin siis pitää riittävän korkealla suhteessa yhdisteiden kiehumispisteisiin, jotta näytteet höyrystyisivät tehokkaasti, eikä yhdisteitä pääsisi kertymään inletin osiin. Lisäksi inletin lämpötilaa valittaessa oli huomioitava se, että aitoja eristejätenäytteitä analysoitaessa näytteet sisältävät myös monia muita tuntemattomia yhdisteitä, joten myös niiden mahdollisimman hyvän höyrystymisen kannalta lämpötila oli suotavaa pitää riittävän korkealla. Yli 225 °C menevät lämpötilat eivät sovellu HBCD:lle, jonka vaste romahti huomattavasti jo 230 °C lämpötilassa, johtuen yhdisteen osittaisesta hajoamisesta lämmön vaikutuksesta.

Injektiotyypin valinta

Menetelmää testattiin ensimmäisenä split-injektiolla suhteella 1:1. Tällä injektioavalla, sekä valitulla 1 µl injektioavalla saavutettiin pienilläkin pitoisuuksilla riittävän hyvät vasteet, jotka olivat tunnistettavissa ja laiteohjelmisto pystyi integroimaan. Tästä syystä injektioavain ei muutettu splitless-injektioon, joka sopisi sellaisille yhdisteille, joiden määrät näytteessä ovat todella pieniä. Splitless-injektio aiheuttaa enemmän rasitetta inletille ja kolonnille, joten split-injektio on laitteiston osille parempi vaihtoehto, etenkin tämän työn kohdalla, kun analysoidavat pitoisuudet ovat pääosin melko suuria.

4.4 Lopullinen menetelmä

Menetelmänkehityksessä saatiin luotua GC-FID-laitteistolle sopiva menetelmä HBCD:n määrittämiseen. Menetelmänkehitys sisälsi sopivan kolonnin, sisäisen standardin, laiteparametrien sekä lämpötilaohjelman valinnan. Lopulliset laiteparametrit ovat esitetty taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Lopullisen menetelmän laiteparametrit.

Kolonne	HP-1	pituus halkaisija kiinteä faasi	30 m 0,32 mm 0,25 µm
Inletin lämpötila	220 °C		
FID-lämpötila	300 °C		
He -virtausnopeus	6,0 ml/min		
Injektointitilavuus	1 µl	Split 1:1	

Sopiva lämpötilaohjelma (taulukko 7) saatiin muokkaamalla hieman alkuperäistä, aiemmassa opinnäytetyössä tehtyä lämpötilaohjelmaa pidentämällä loppulämpötilan pitoaikaa yhdestä minuutista kahteen minuuttiin (Sandqvist. 2018). Pitoaikaa pidennettiin sen takia, että kromatogrammeissa havaittiin yksi epäpuhtauspiikki, jonka retentioaika oli aivan ajon lopussa uunin lämpötilan ollessa yli 300 °C. Pidemmällä pitoajalla haluttiin varmistaa se, että mahdollisimman suuri osa epäpuhtauksista poistuisi kolonnista ennen seuraavaa näytettä.

TAULUKKO 7. Lopullisen menetelmän lämpötilaohjelma.

		Lämpötila °C	Lämpötilan nostonopeus °C/min	Pito
Lämpötilaohjelma	1	100		
	2	190	10	
	3	250	20	
	4	280	5	
	5	320	60	2 min

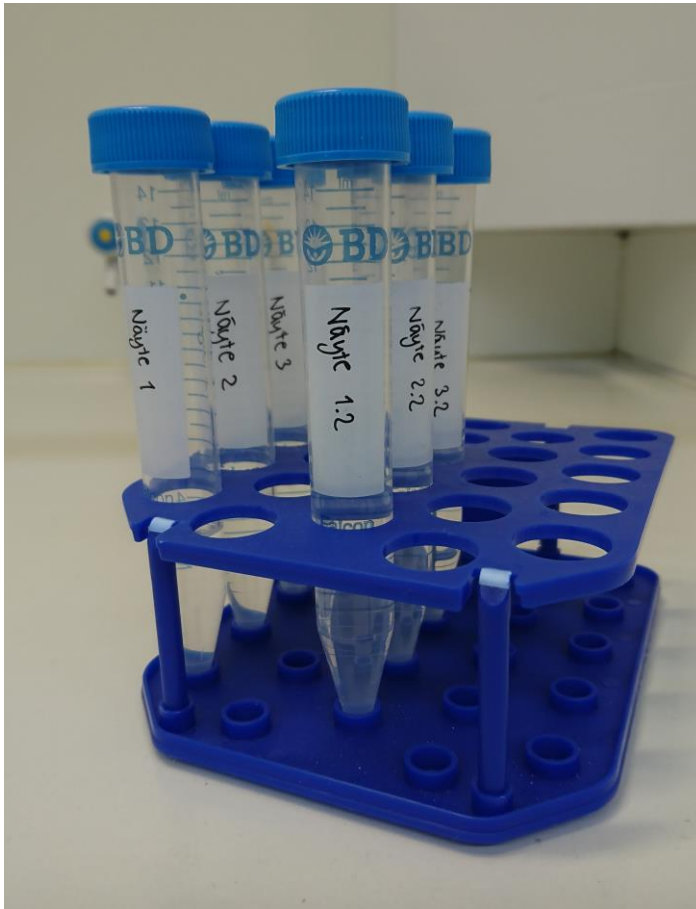
Ajon pituudeksi jäi noin 20 minuuttia, mikä on kohtuullisen pitkä aika, mutta analyysiaikaa ei kuitenkaan saatu järkevästi lyhennettyä ilman yhdisteiden erottumisen huonontumista ja epäpuhtauksien kertymisen mahdollisuutta.

4.5 Näytteenkäsittely ja menetelmän testaus

Näytteenkäsittelyä testattiin aiheesta erikseen tehdyn opinnäytetyön pohjalta (Vogt. 2019). Tässä kyseisessä työssä punnittiin noin 2 g eristenäytettä, joka oli mitattu XRF -laitteella bromia sisältäväksi. Näytteen päälle kaadettiin 5 g eli noin 6 ml puhdasta asetonia, astia peitettiin alumiinisella kannella ja annettiin näytteen seistä 10 min. Eristeen polymeerimateriaali reagoi asetonin lisäämiseen kutistumalla ja menettämällä alkuperäisen rakenteensa täysin, mutta ei liukene itsessään asetoniin. Näytteen seisottua 10 min, asetoni kaadettiin mahdollisimman tarkasti erilliseen näyteputkeen. (Vogt. 2019, 17–19.) Tätä näytteenkäsittelymenettelyä testattiin, jotta voitaisiin nähdä, miten kehitetty menetelmä toimii aitojen eristenäytteiden kohdalla. Näytteissä asetoniin liukenee paljon erilaisia yhdisteitä eristemateriaaleista, joten on tärkeää testata menetelmän erotuskyky myös sellaisessa tilanteessa, jossa on runsaasti häiriötekijöitä. Näytteenkäsittelyä testattiin ensin tismalleen samalla tavalla kuin yllä mainitussa ohjeistuksessa, mutta siinä huomattiin kuitenkin laboratorioanalyysin kannalta muutamia epäkohtia, joille päätettiin kokeilla vaihtoehtoista lähestymistapaa.

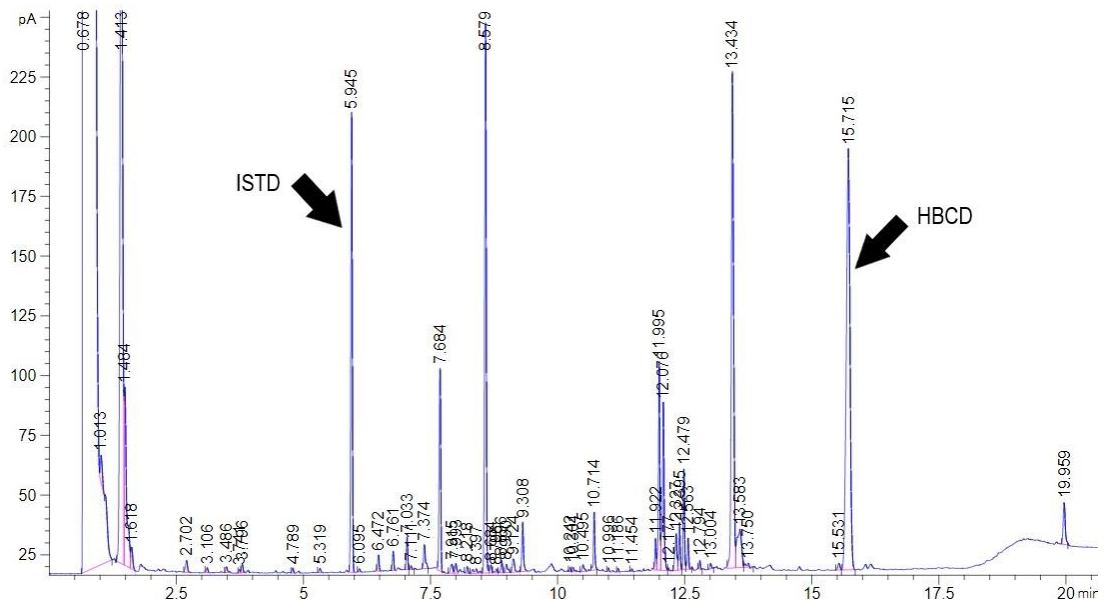
Alkuperäisessä näytteenkäsittelytavassa näytettä ei juuri pilkottu pienemmiksi palasiksi ennen asetonin lisäämistä, sillä eristemateriaalit ovat helposti sähköistyvää materiaalia. Vaihtoehtoisessa, sovelletussa näytteenkäsittelyssä eristenäytettä pilkottiin saksilla pienemmiksi palasiksi, jotta asetoni saataisiin helpommin kaadettua tasaisesti näytteen päälle, eikä näytettä jäisi niin paljon astian reunoille, kuten alkuperäisessä menettelyssä. Pieneksi pilkottua eristenäytettä punnittiin noin 2 g polypropeenimuovimukiin, ja näytteiden tarkka massa otettiin ylös. Alkuperäisestä ohjeistuksesta poiketen asetonia kaadettiin näytteisiin enemmän, sillä asetonia ehtii haihtumaan suuri osa juuri sillä hetkellä, kun se kaadetaan näytteeseen, ja haihtuminen jatkuu 10 minuutin seisotuksen aikana, sillä näyteastia ei ole riittävän tiivis estämään haihtumisen täysin. Lisätyn asetonin määrä ei ollut tarkka, eikä sitä kirjattu ylös, sillä oleellisempaa oli saada jäljellä oleva asetoni mahdollisimman tarkasti talteen, ja ottaa sen määrä ylös. Asetoni kaadettiin mitta-asteikolliseen muoviputkeen mustanauhasuodatinpaperin läpi, ja asetonin määrä otettiin ylös. Näytteisiin lisättiin ISTD pipetoimalla niihin 1 ml 500 mg/l ISTD-liuosta, ja näytteet tasattiin asetonilla samaan tilavuuteen, joka oli

tässä tapauksessa 14 ml. Putkien korkit suljettiin huolellisesti, ja näytteet sekoitettiin ravistelemalla.



KUVA 3. Eristenäytteet asetoniliuoksessa.

Näytteet mitattiin kaasukromatografilla viidellä rinnakkaismittauksella, jotta voitiin nähdä, kuinka hyvä toistettavuus mittauksilla oli. Ensimmäisen näytteen kromatogrammi on esitetty kuviossa 4, johon on merkitty nuolella HBCD:n ja ISTD:n piikit.



KUVIO 4. Eristenäytteen kromatogrammi.

Kuten kuvioista 4 nähdään, eristenäytteen kromatogrammissa on runsas määrä eri yhdisteiden piikkejä, mutta niistä ISTD:n ja HBCD:n piikit ovat selvästi erotettavissa. Aidon eristenäytteen HBCD -pitoisuus oli selkeästi niin suuri, että HBCD:lle saatiin hyvä ja selkeä vaste. Sekä ISTD:n että HBCD:n piikkien lähettyvillä on havaittavissa pieniä määriä muita yhdisteitä, joilla retentioaika on hyvin lähellä tutkittavia yhdisteitä. Tämä saattaa aiheuttaa hankaluuksia, jos määritetään erittäin pieniä pitoisuuksia HBCD:a, joten piikkien manuaaliseen tarkasteluun on hyvä varautua.

Näytteiden pitoisuudet laskettiin näytteiden mittaustulosten keskiarvoista, käyttäen apuna vanhempaa, koestandardien tuloksista tehtyä standardisuoraa. Näytteiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 8.

TAULUKKO 8. Eristenäytteiden HBCD-pitoisuudet.

Näyte	Piikkien pinta-alan keskiarvo	Pitoisuus (mg/kg)
1	955.50	2864.50
2	1408.76	4156.38
3	1480.19	4340.88
4	1210.10	3544.19
5	1562.51	4546.51

Menetelmän testauksessa havaittiin, että sillä pystytään erottamaan ISTD sekä analytti HBCD myös oikeista eristenäytteistä. Usean rinnakkaisen mittauksen

määrittäminen aiheutti kuitenkin sen, että näytteen jotakin yhdistettä, tai useita yhdisteitä kertyi sekä inlettii että kolonniin. Tämä aiheutti pitoisuuksien kasvun rinnakkaismittausten sekä näytteiden välillä, kuten taulukosta 8 voidaan huomata. Tästä johtuen vain ensimmäisen näytteen rinnakkaismittauksia voidaan pitää luotettavina, sillä niissä ei laitteiston likaantuminen ollut vielä vaikuttanut tuloksiin merkittävästi. Tämän havainnon johdosta analyysimenetelmän rinnalle tehtiin pesuohjelma, joka sijoitettiin jatkossa ajosekvenssiin aina muutaman mittauksen välein.

4.6 Liuosten säilyvyyden tutkiminen

HBCD:n ja ISTD:n säilyvyys asetoniliuoksessa haluttiin selvittää, jotta tiedettäisiin, kuinka nopeasti rakennusjätenäytteet tulisi mitata analysoivassa laboratoriossa näytteen esikäsittelyn ja kenttämittausten jälkeen. Analyyttien säilyvyys ja mahdollinen hajoaminen ajan myötä on oleellinen tieto, kun tehdään virallisia analyysejä oikeista näytteistä. Säilyvyysmittauksia varten valmistettiin kahdeksan standardia pitoisuuksilla 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 ja 1000 mg/l, joissa sisäisen standardin pitoisuus oli 100 mg/l. Standardit valmistettiin samalla tavalla, kuin validointimittauksia varten, mutta ne mitattiin ilman rinnakkaismittauksia. Säilyvyysmittaukset tehtiin taulukossa 9 esitetyn aikataulun mukaisesti.

TAULUKKO 9. Säilyvyystestin mittausaikataulu.

Mittaus	Päivämäärä	Aikaa kulunut liuosten valmistuksesta
1	23.9.2019	0 vrk
2	26.9.2019	3 vrk
3	30.9.2019	7 vrk
4	7.10.2019	14 vrk

Standardit valmistettiin 10 ml mittapulloihin, jotka säilytettiin mittauksen välillä jääkaapissa + 5°C:n lämpötilassa korkit huolellisesti suljettuina. Mittauksen oletuksena oli, että HBCD alkaa hajoamaan säilytyksen aikana melko nopeasti, mutta hajoamisnopeutta ei osattu arvioida. Tämän vuoksi mittauksia varten valmistetut standardit säilytettiin jääkaapissa valolta suojattuna, jotta voitiin minimoida huonelämpötilan ja valon vaikutukset yhdisteiden hajoamiseen.

Kahden ensimmäisen säilyvyystestin, 3 ja 7 vuorokautta liuosten valmistamisen jälkeen havaittiin, että vastoin oletuksia, HBCD -pitoisuudet kasvoivat sekä alkuperäisiin että toisen mittauksen kohdalla edellisiin tuloksiin verrattuna. Syyksi epäiltiin liuosten konsentroitumista asetonin haihtumisen johdosta, ja epäilyys saatiin vahvistettua viimeisessä mittauksessa. Toisen mittauksen jälkeen standardien mittapullojen korkit tiivistettiin parafilmillä, jotta haihtuminen voitaisiin estää tehokkaammin. Viimeisen mittauksen jälkeen havaittiinkin, että HBCD - ja ISTD -pitoisuudet olivat pienemmät alkuperäisiin ja edellisiin mittaustuloksiin verrattuna. Se, kuinka nopeasti HBCD todellisuudessa alkaa hajoamaan lioksessa, ei täysin selvinnyt tällä tutkimuksella, eikä säilyvyystestiä uusittu aikataulullisista syistä. Tulokseksi saatiin siis, että HBCD alkaa hajoamaan asetonilioksessa, ja 14 vrk kuluessa lioksen valmistamisesta tai näytteenkäsittelystä pitoisuus on huomattavasti pienempi, kuin alkuperäisessä lioksessa. Testin tuloksista voitiin tehdä myös johtopäätöksiä standardien ja näytteiden oikeanlaisesta säilytystavasta.

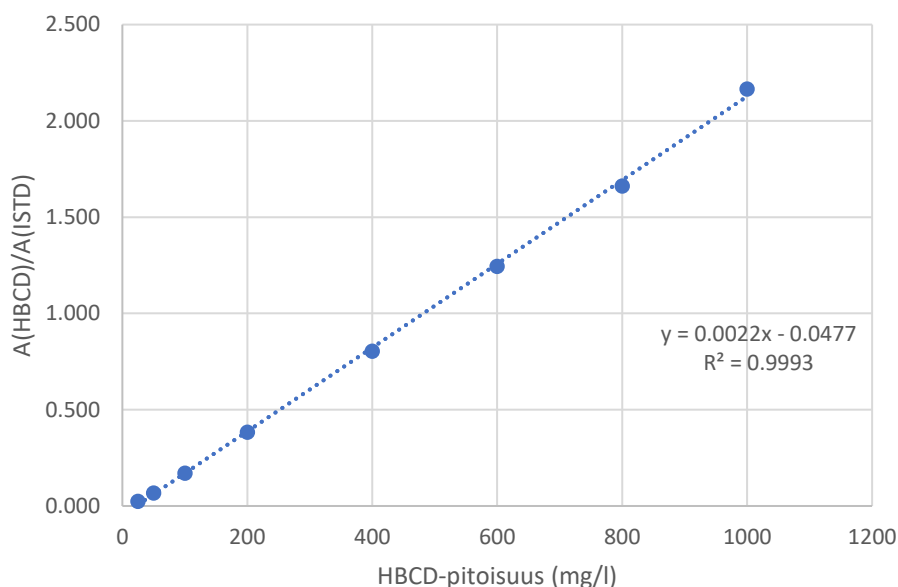
5 MENETELMÄN VALIDOINTI

5.1 Lineaarisuus

Menetelmän lineaarisuutta tutkittiin alustavasti viidellä standardinäytteellä, joiden pitoisuudet olivat 0, 100, 500, 1000 ja 1500 mg/l HBCD:tä. ISTD:n pitoisuus standardeissa oli 100 mg/l. Standardeja varten valmistettiin HBCD-kantaliuos 5000 mg/l punnitsemalla 0,1053 g HBCD:a ja liuottamalla se asetoniin 20 ml mittapullossa. Sisäisen standardin 5000 mg/l -kantaliuos valmistettiin punnitsemalla 0,1020 g heksadekaania ja liuottamalla se asetoniin 20 ml mittapullossa. Kummastakin kantaliuksesta valmistettiin välilaimennoksien kautta standardit, jotka sisälsivät sekä HBCD:n että ISTD:n. Standardit mitattiin käyttäen lopullista analyysimetodia, ja tulosten perusteella tehtiin esipäätelmiä menetelmän lineaarisuudesta.

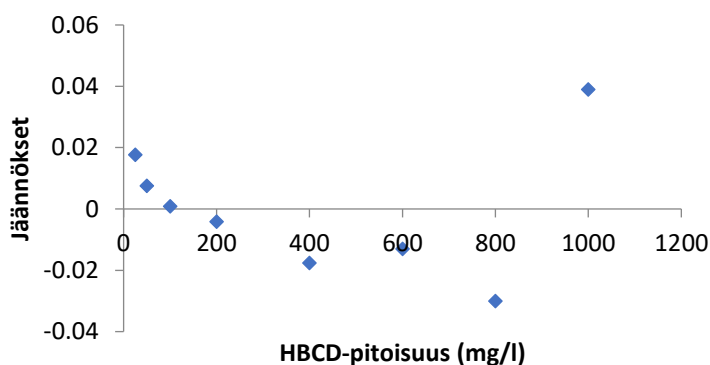
Tässä menetelmässä vaatimuksina ei ollut laaja mittausalue, vaan riittävä tarkkuus tietyllä pitoisuusalueella, joka näytteenkäsittelytavasta riippuen oli 200-400 mg/l HBCD:a. Tämä pitoisuus vastasi alkuperäisessä näytteessä 1000 mg/kg HBCD:a. Menetelmän tarkempaa lineaarisuutta tarkasteltiin 15-1500 mg/l pitoisuusalueella, johon valmistettiin yhdeksän standardia, joiden pitoisuudet olivat 15, 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 ja 1000 mg/l. Standardit mitattiin viidellä rinnakkaismittauksella käyttäen lopullista analyysimetodia. Ensimmäinen standardi 15 mg/l ei oletuksista poiketen tuottanut kromatogrammiin laiteohjelmiston automaattisella integroinnilla havaittavaa vastetta, joten kyseisen standardin tulokset jätettiin huomiotta.

Tuloksista laskettiin HBCD:n ja ISTD:n piikkien pinta-alojen välinen suhde, ja kullekin standardille laskettiin näiden suhdelukujen keskiarvo. Suhdelukujen keskiarvoista piirrettiin suora oletettujen HBCD-pitoisuuksien funktiona, jolloin suoran kulmakertoimeksi saatiin 0,9993 (kuvio 5).



KUVIO 5. Standardisuora, jossa on esitetty HBCD/ISTD-suhteiden keskiarvot HBCD:n pitoisuuden funktiona.

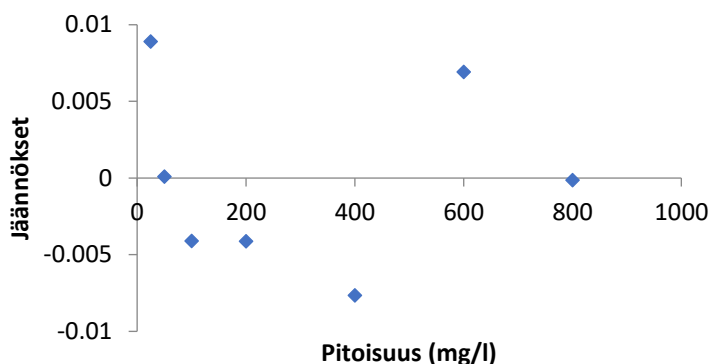
Standardisuoran jäännöskaavio laskettiin Microsoft Excel -ohjelman regressio-työkalua käyttäen, ja jäännöskaaviosta (kuvio 6) havaittiin, että pisteet jakautuvat melko tasaisesti nollan molemmin puolin.



KUVIO 6. Standardisuoran jäännöskaavio.

Validointiajon mittausdatan perusteella menetelmä on lineaarinen valitulla mitausalueella. Jäännöskaaviosta voidaan kuitenkin havaita, että kahden viimeisen standardin kohdalla on suuri eroavaisuus, joka saattaa viitata huonontuvaan lineaarisuuteen suuremmissa pitoisuuksissa. Kun standardisuoralta poistettiin viimeinen mittauspiste, saatiin suoran korrelaatiokertoimeksi 0,9999, mikä on jonkin

verran parempi, kuin kaikilla kahdeksalla standardilla tehdyn suoran korrelaatiokerroin. Mittaustuloksista piirrettiin uusi jäännöskaavio ilman viimeistä standardia (kuvio 7).



KUVIO 7. Jäännöskaavio ilman viimeistä standardia.

Uudesta jäännöskaaviosta huomataan, että mittauspisteet ovat paremmin normaalijakautuneet nollan molemmiin puolin verrattuna kaikkien standardien jäännöskaavioon. Tämän, ja paremman korrelaatiokertoimen perusteella voitaisiin päätellä, että menetelmän lineaarisuus on parempi, kun mittausalueelta jättää pois viimeisen standardin 1000 mg/l -pitoisuudella. Menetelmän kannalta viimeisen standardin poistamisella ei tässä työssä ole suurta merkitystä, mutta jatkossa mikäli näytteenkäsittely muuttuu, on otettava huomioon menetelmän alkuperäistä kapeampi mittausalue.

5.2 Määritysraja ja mittausalue

Menetelmän määritysrajan selvittämisessä tehtiin mittaukset pienillä standardien pitoisuuksilla. Mittauksia varten valmistettiin 1000 mg/l HBCD-kantaliuos punnitsemalla 0,0211 g HBCD:a ja liuottamalla se asetoniin 20 ml mittapullossa. Kantaliuksesta valmistettiin välilaimennoksien kautta standardit 10 ml mittapulloihin pitoisuuksilla 1, 5, 15, 25 ja 50 mg/l. Sisäisen standardin 5000 mg/l -kantaliuos valmistettiin punnitsemalla 0,0510 g heksadekaania ja liuottamalla se asetoniin 10 ml mittapullossa. Tästä kantaliuksesta valmistettiin 500 mg/l välilaimennos, jota pipetoitiin kaikkiin standardeihin 1 ml, jolloin ISTD:n pitoisuus standardeissa

oli 50 mg/l. Pienten pitoisuuksien standardit mitattiin ilman rinnakkaismittauksia. Tuloksiksi saatiin, että menetelmän määrittäysraja olisi ollut 15 mg/l.

Myöhemmin tehdyssä validointiajossa standardeista pienin, 15 mg/l ei kuitenkaan tuottanut lainkaan integroitavaa vastetta kromatogrammiin, kuten edellä on mainittu, joten se jätettiin mittausalueen ulkopuolelle. Seuraava standardi 25 mg/l pitoisuudella sen sijaan tuotti selkeästi havaittavan ja integroitavan vasteen. Syy tähän päätettiin olleen laitteiston likaantumisessa, jolloin inlettiin ja/tai kolonniin jääneet HBCD-jäämät aiheuttivat pienissä pitoisuuksissa virheellisen vasteen. Mutta koska menetelmän suorituskykyvaatimuksiin ei kuulunut hyvä erotuskyky äärimmäisen pienillä pitoisuuksilla, päätettiin 25 mg/l asettaa menetelmän määrittäysrajaksi, eikä erotuskykyä 15-25 mg/l pitoisuusvälillä lähdetty selvittämään sen ollessa epäoleellista menetelmän kannalta. Mittausalueeksi määritettiin validointiajossa selvitetty 25-800 mg/l -pitoisuusalue, jolla menetelmä todettiin lineaariseksi. Tämä mittausalue kattaa reilusti näytteiden HBCD-pitoisuudet yksikössä mg/kg sekä yli että alle POP-yhdisteluokittelun raja-arvon.

5.3 Toistettavuus ja mittausepävarmuus

Menetelmän mittaustulosten toistuvuutta ja mittausepävarmuutta testattiin mittaamalla yhdeksää standardia viidellä rinnakkaismittauksella jokaista standardia kohden. Standardien pitoisuudet olivat 15, 25, 50, 100, 200, 400, 800 ja 1000 mg/l, ja ne valmistettiin 10 ml mittapulloihin. Standardeja varten valmistettiin HBCD-kantaliuos 5000 mg/l punnitsemalla 0,1053 g HBCD:a ja liuottamalla se asetoniin 20 ml mittapullossa. Tästä kantaliuoksesta valmistettiin 2000 mg/l ja 100 mg/l välilaimennokset. ISTD:lle valmistettiin 5000 mg/l kantaliuos, josta tehtiin 500 mg/l välilaimennos. ISTD:a pipetoitiin standardeihin 2 ml, jolloin sen pitoisuudeksi standardeissa tuli 100 mg/l.

Laitteen puhtauden varmistamiseksi ennen ajoa sitä paahdettiin 45 min uunin lämpötilan ollessa 250 °C, inletin 230 °C ja detektorin lämpötilan ollessa 300 °C. Lisäksi inletin lämpötila nostettiin muutamaksi minuutiksi 280 °C lämpötilaan, jotta viimeisetkin mahdolliset epäpuhtaudet saataisiin poistettua. Varsinaisen määrittäysmenetelmän rinnalle luotiin myös pesuohjelma, joka sijoitettiin jokaisen

standardin rinnakkaismittaussarjan jälkeen. Pesuohjelma ajettiin sekä asetonilla, että dikloorimetaanilla, ja siinä sekä inletin että uunin lämpötilat nostettiin mahdollisimman korkealle laitteen rajoitusten puitteissa, jotta epäpuhtaudet saataisiin poistettua.

Mittaustulokset taulukoitiin ja käsiteltiin Microsoft Excel -ohjelmalla. Ensimmäisen standardin tulokset hylättiin, kuten edellä on kerrottu. HBCD:n ja sisäisen standardin piikkien pinta-alojen suhteista laskettiin niiden keskiarvot sekä keskihajonta, ja tulokset koottiin taulukkoon 10.

TAULUKKO 10. Standardien pitoisuudet, $\frac{A(\text{HBCD})}{A(\text{ISTD})}$ -suhdelukujen keskiarvot sekä niiden keskihajonta.

	Pitoisuus (mg/l)	Keskiarvo (alojen suhde)	Suhdelukujen keskihajonta
1	25	0.024	0.003
2	50	0.069	0.005
3	100	0.171	0.008
4	200	0.383	0.012
5	400	0.805	0.019
6	600	1.244	0.026
7	800	1.662	0.025
8	1000	2.166	0.028

Kuten taulukosta 10 huomataan, standardeissa piikkien pinta-alojen suhdelukujen keskihajonta on todella pieni, mikä viittaa siihen, että tulokset ovat olleet toisiinsa nähden yhdenmukaisia. Mittaustuloksille laskettiin suhteellinen virhe sekä virheprosentti, jotka ovat esitetty taulukossa 11.

TAULUKKO 11. Tulosten virhearvioinnit.

Standardi	Pitoisuus	Suhteellinen virhe	Virheprosentti (%)
1	25	0.08	7.9
2	50	0.06	5.6
3	100	0.04	3.6
4	200	0.02	2.5
5	400	0.02	1.8
6	600	0.02	1.6
7	800	0.01	1.1
8	1000	0.01	1.0

Kuten taulukosta 11 voidaan havaita, virheprosentit pienenevät mitä suurempi pitoisuus liuoksessa on. Mittausepävarmuuden kannalta menetelmän mittausalueen rajaamista pienillä pitoisuuksilla voitaisiin myös harkita, sillä menetelmän luotettavuuteen vaikuttavat monet eri tekijät, jotka vaikuttavat pienissä pitoisuuksissa suhteessa enemmän, kuin suuremmissa pitoisuuksissa.

6 POHDINTA

6.1 Menetelmänkehitys ja -validointi

Menetelmän kehityksen esikokeissa tutkittiin HBCD:n liukoisuutta asetoniin, missä ei silmämääräisesti havaittu olevan ongelmia tässä työssä käytettyjen liuosten pitoisuuksien puitteissa. HBCD:n käyttöturvatiedotteessa ilmoitetaan, että yhdisteen liukoisuus asetoniin on 25 mg/l, mikä havaittiin riittävän suureksi tämän työn mittakaavassa. Suurempia liuosmääriä valmistettaessa on liukoisuus kuitenkin otettava huomioon. Heksadekaanin käyttö sisäisenä standardina on ongelmaton, sillä yhdiste liukenee asetoniin helposti, ja on liuoksessa melko stabiili. Parhaaksi kolonniksi valikoitui Agilent J&W HP-1, jossa kiinteänä faasina on polydimetyylisiloksaani, ja kolonnin pituus on 30 m, halkaisija 0,32 mm ja kiinteän faasin paksuus 0,25 µm. Kolonnin kiinteän faasin paksuus havaittiin HBCD:lle kriittiseksi tekijäksi erottumisen kannalta, sillä liian paksulla kiinteällä faasilla varustetussa kolonnissa yhdiste ei jostain syystä päässyt kulkeutumaan kolonnin läpi vapaasti. Mikäli menetelmää päädytään käyttämään jatkossa analyysipalveluiden tuottamiseen, voidaan myös muiden vastaavien kolonnien toimivuutta testata.

Eristenäytteiden analysoinnin jälkeen havaittiin, että näytteet likasivat sekä inlettiä, että kolonnia. Likaantumisen seurauksena laitteiston inletti jouduttiin purkamaan ja puhdistamaan, ja kolonnia puhdistettiin useilla paahdoilla sekä liuotinsuilla. Tämän johdosta analyysimenetelmän rinnalle luotiin myös pesuohjelma, joka sijoitettiin jatkossa ajosekvenssiin aina muutaman näytteen välein. Näin varmistuttiin siitä, ettei laitteeseen jäänyt jäämiä näytteistä, jotka häiritsisivät mittaus tuloksia ajon aikana. Jatkossakin tätä menetelmää käyttäessä tulisi huolehtia laitteen hyvästä puhdistuksesta ennen ja jälkeen mittausten, sekä mittaussarjojen aikana. Etenkin rakennusjätenäytteitä mitattaessa laitteelle olisi hyvä ajaa pesuohjelma useammin kuin standardeja mitattaessa, sillä näytteet sisältävät paljon sellaisia komponentteja, joiden koostumusta ja käyttäytymistä mittaolosuhteissa ei tiedetä. Laitteiston säännöllinen puhdistaminen toki kasvattaa analyysiaikaa, joka tälläkin metodilla oli noin 20 minuuttia näytettä kohden, ja pesuohjel-

man pituus oli noin 10 minuuttia. Validointiajon 45 näytteen ja kymmenen pesulioksen analysoiminen vei aikaa siis yli 20 tuntia. Sama määrä eristenäytteitä ei sen sijaan ole paljon, vaan päinvastoin näytemäärä saattaa olla moninkertainen, jolloin pitkä analyysiaika saattaa muodostua suureksikin ongelmaksi.

Menetelmän validoinnissa havaittiin, että menetelmä on lineaarinen sellaisella mittausalueella, joka kattaa hyvin näytteiden pitoisuusalueen sekä yli että alle POP-jäteluokittelurajan 1000 mg/kg. Menetelmän toistettavuus todettiin hyväksi virheprosentin ollessa luokittelun kannalta oleellisimmalla mittausalueella 1,6–2,5 % luokkaa. Menetelmän määritysrajaa ei pystytty nollanäytteiden avulla määrittämään, vaan sen sijaan määritysrajaksi valittiin sellainen pitoisuus, joka pystytään laiteohjelmistolla integroimaan ja jolle pystyttiin laskemaan mittauserävarmuus. Menetelmän havaitsemisrajaa ei tässä työssä selvitetty. Menetelmää testattiin aidoilla eristenäytteillä, joiden tiedettiin sisältävän HBCD:a. Kyseiset näytteet olivat analysoitu ulkopuolisessa laboratoriossa, mutta analyysituloksia ei saatu vertailumateriaaliksi tähän työhön. Menetelmä todettiin valittujen validointiparametrien kannalta sopivaksi ja luotettavaksi HBCD:n määrittämiseen eristenäytteistä, mutta menetelmän hiominen ja tarkempi validointi on tarpeen, etenkin kun näytteenkäsittely saa lopullisen muotonsa. Validointia haittasi referenssinäytteen tai vertailulaboratoriosta saatujen referenssitulosten puute, joihin saatuja tuloksia oltaisiin voitu verrata. Ilman referenssejä menetelmän ja laitteiston oikeellisuutta ei voida määrittää, jolloin menetelmä saattaa sisäisesti antaa hyviä tuloksia, vaikka todellisuudessa ne eivät välttämättä olisi totuudenmukaisia. Tämä työ ja tehty alustava validointi on kuitenkin hyvä pohja menetelmän jatkokehitykseen ja validointiin.

6.2 Näytteenkäsittely

Näytteenkäsittelyä testattaessa havaittiin sen sisältävän jonkin verran epäkohtia laboratoriotyöskentelyn näkökulmasta. Aiheesta aiemmin tehdyn opinnäytetyön mukaisesti tehty näytteenkäsittely oli hieman kömpelö toteuttaa, vaikkakin sen alkuperäinen idea onkin ollut olla sopiva kenttätyöskentelyyn. Suunnitellun näytteenkäsittelyn mukaisesti eristenäytteen päälle kaadetaan noin 6 ml, eli 5 g analyysipuhdasta asetonia, ja liuotuksen jälkeen asetoni otetaan talteen niin tarkasti

kuin mahdollista. Asetoniliuoksen saanto tällä menetelmällä on tyypillisesti noin 3 ml. Asetonia haihtuu runsaasti, ja sitä jää myös jonkin verran näyteastiaan. Laboratorioanalyysien kannalta oleellisin tieto on se, kuinka monta grammaa näytettä on punnittu, ja kuinka monta millia asetonia on saatu talteen. Talteen otettu asetoni voitaisiin esimerkiksi punnita silmämääräisen tilavuuden arvioimisen sijaan, jolloin liuoksen määrä saataisiin määritettyä tarkemmin asetonin tiheyden avulla laskettuna. Laboratoriossa näytteisiin on lisättävä sisäinen standardi, jonka tilavuutena käytettiin tässä työssä 2 ml:a, mutta se voisi olla myös esimerkiksi 5 ml laimeammasta käyttöliuoksesta, jotta pipetointivirhettä saataisiin pienemmäksi. Yleisen selkeyden ja pitoisuuksien laskemisen helpottamiseksi näytteiden tilavuudet voisi tasata ISTD:n lisäyksen jälkeen johonkin tiettyyn tilavuuteen, esimerkiksi 10 millilitraan.

Tässä työssä liuotetut näytteet suodatettiin mustanauhasuodatinpaperin läpi mitta-asteikollisiin näyteputkiin. Tässä tapahtuva asetonin haihtuminen on merkittävä, joten asetonia käytettiin reilummin, kuin alkuperäisessä ohjeistuksessa. Asetoni kaadettiin näyteastioista niin tarkasti, kuin vain suinkin oli mahdollista, ja talteen saadun asetonin määrä otettiin ylös. Suodatinpapereita huuhdottiin puhtaalla asetonilla, jotta mahdollisesti suodatinpaperiin jäänyt HBCD saataisiin talteen. Tämä suodatusmenetelmä on epäkäytännöllinen, etenkin jos näytevolyyymi on suuri. Lisäksi se ei poistanut sitä ongelmaa, että kaasukromatografian inlettin ja kolonni likaantuivat huomattavasti näytteiden mittaamisesta. Näytteiden suodattamiseen voisi harkita ruiskusuodatusta, mutta mahdollinen hävikki HBCD:n määrässä tulisi selvittää tarkoin.

Menetelmää varten näytteenkäsittely kaipaisi lisämuokkauksia siten, että se olisi toimiva ja käytännöllinen sekä kenttämittauksissa, että laboratorioanalyseissa. Kehittäminen tulisi aloittaa kenttämittausten hiomisesta paremmaksi, sillä sen mukaan muuttuu myös näytteen jatkokäsittelyt laboratoriossa. Kenttämittauksia varten tulisi kehittää jokin helppo tapa liuottaa näytteet siten, että näytehävikkiä muodostuisi vähemmän. Myös näytteenkäsittelyvälineet olisi hyvä valita siten, että ne ovat helppo kuljettaa mukana rakennusten purkutyömailla. Asetonille tulisi olla sopivan kokoinen tiivis käyttöastia, joka on mahdollista kuljettaa mukana ilman rikkoutumisvaaraa. Näytteet tulisi säilyttää tiiviisti suljettuna kylmässä, esimerkiksi kylmälaukussa, ja ne tulisi toimittaa mahdollisimman pian analysoivaan

laboratorioon. HBCD:n säilyminen asetoniliuoksessa huoneenlämmössä sekä lämpötilan vaihteluiden vaikutukset HBCD:n pitoisuuteen voisivat olla seuraavat vartenotettavat tutkimuskohteet kenttämittausten ja näytteenkäsittelyn hiomisen lisäksi. Mikäli näytteitä toimitetaan laboratorioon postitse, tulisi näytteiden kestää vuodenajasta riippuen mahdollisesti suuriakin lämpötilan vaihteluita, sekä korkeampia lämpötiloja silloin, kun kylmäsäilytys ei ole mahdollista.

LÄHTEET

Ahonen, E., Kallonen, R. & Ryyänen, T. Palosuojatut tekstiilit. Ominaisuudet ja käyttö. 2001. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. Julkaistu 2001. PDF-dokumentti. Luettu 25.10.2019. <https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2001/T2116.pdf>

Allergia- Iho- ja Astmaliitto ry. (n.d.) Palonestoaineet. Luettu 3.12.2019. <https://www.allergia.fi/allergia/muita-allergian-aiheuttajia/kodin-kemikaalit/palonestoaineet/>

Cordner, A. 2016. Toxic safety: Flame retardants, chemical controversies, and environmental health. New York: Columbia University Press.

Eljarrat, E. & Barceló, D. 2011. The Handbook of Environmental Chemistry. Brominated Flame Retardants. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.

Euroopan Parlamentin ja neuvoston asetus (EU) N:o 2019/1021 pysyvistä orgaanisista yhdisteistä.

Hägg, M. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Verkkojulkaisu. Luettu 16.11.2019. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-38-8469-7>

McNair, H. & Miller, J. 2009. Basic Gas Chromatography. 2. painos. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Mittatekniikan keskus. 2005. Kemian metrologian opas. Metrologian neuvottelukunta. Kemian ja mikrobiologian jaosto. Kemian työryhmä. Verkkojulkaisu. Julkaistu J6/2005. Luettu 9.12.2019. <https://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Pirkanmaan Jätehuolto. (n.d.) Sturox (EPS-muovi). Luettu 3.12.2019. http://pjhoy.fi/Tietori/styrox_eps-eristeet

Sigma-Aldrich. 2019. Käyttöturvallisuustiedote. 1,2,5,6,10-Hexabromocyclododecane. PDF-dokumentti. Päivitetty 25.10.2019. Ladattu 28.10.2019. <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=144762&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F144762%3Flang%3Dfi>

Sandqvist, Olli. 2018. Heksabromisyklododekaanin määrittäminen EPS- ja XPS-eristeistä. Menetelmän kehitys. Energia- ja ympäristötekniikka. Tampereen Ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201805229628>

Suomen Ympäristökeskus. 2018. Heksabromisyklododekaani (HBCD). PDF-dokumentti. Julkaistu 26.1.2018. Ladattu 28.10.2019. <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7BB29622E3-DB3A-455D-B9D5-9CA0E629A273%7D/134722>

Suomen Ympäristökeskus. 2019. Pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP). Julkaistu 5.8.2013. Päivitetty 20.11.2019. Luettu 3.12.2019. <https://www.ymparisto.fi/fi->

FI/Kulutus_ja_tuotanto/Kemikaalien_ymparistoriskit/Pysyvat_organiset_yhdisteet_POP

Ympäristöministeriö. 2016. Pysyviä orgaanisia yhdisteitä sisältävien jätteiden käsittelyvaatimukset. PDF-dokumentti. Julkaistu 26.9.2016. Luettu 31.10.2019. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-11-4627-5>

Vogt, Julian. 2019. Analysis of hexabromocyclododecane in construction waste. Testing an extraction-based approach. Degree Program in Environmental Engineering. Tampereen Ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2019061817169>

Webster, L. Bersuder, P. Tronczynski, J. Vorkamp, K & Lepom, P. 2010. Determination of Hexabromocyclododecane (HBCD) in sediment and biota. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences Nro 44. Julkaistu 11/2009. Luettu 25.11.2019. <https://pdfs.semanticscholar.org/654f/c20e6d563f0a0d86c515071cd40ee8677531.pdf>

LIITTEET

Liite 1. Validointiajon mittaustulokset

VALIDOINTIAJO 23.9.2019						
PITOISUUS (mg/l)	Retentioa- ika (RT)	Piikin pinta- ala (ALA)	Vaste	Keski- arvo		Keskiha- jonta
15						
15				RT		
15				ALA		
15				VASTE		
15						
25	15.651	20.3488	4.20234			
25	15.644	22.63483	4.61319	RT	15.645	0.004
25	15.645	23.72111	4.93819	ALA	23.565	2.202
25	15.643	25.24164	5.27851	VASTE	4.869	0.468
25	15.641	25.87893	5.31108			
50	15.649	61.2202	12.59103			
50	15.648	65.09889	13.29341	RT	15.646	0.003
50	15.645	66.92629	13.48686	ALA	66.945	4.066
50	15.642	69.98265	14.27557	VASTE	13.606	0.740
50	15.644	71.49586	14.38191			
100	15.651	153.45084	31.70004			
100	15.65	162.27463	33.24019	RT	15.652	0.002
100	15.651	167.13753	34.13329	ALA	165.318	7.860
100	15.656	169.86217	35.32045	VASTE	33.983	1.576
100	15.651	173.86688	35.51948			
200	15.663	354.03827	72.27944			
200	15.664	365.67957	74.51883	RT	15.664	0.001
200	15.664	373.10101	75.20238	ALA	370.655	11.462
200	15.664	376.02298	76.30477	VASTE	74.909	1.648
200	15.665	384.4321	76.23754			
400	15.685	767.17657	154.4545			
400	15.685	773.51251	153.9579	RT	15.685	0.001
400	15.683	785.82153	158.198	ALA	784.274	14.352
400	15.685	791.62933	161.9673	VASTE	157.882	3.627
400	15.686	803.2301	160.8303			
600	15.702	1180.5537	228.2133			
600	15.705	1198.2186	235.8214	RT	15.703	0.002
600	15.705	1209.2279	235.5345	ALA	1209.801	21.720
600	15.703	1226.0314	244.2916	VASTE	236.659	5.900
600	15.701	1234.974	239.4337			
800	15.717	1614.6149	300.6019			
800	15.72	1643.8029	301.8958	RT	15.720	0.002
800	15.719	1655.0248	311.0076	ALA	1647.828	20.222
800	15.723	1660.254	304.341	VASTE	304.058	4.111

800	15.719	1665.4412	302.4429			
1000	15.733	2116.2878	374.8593			
1000	15.732	2113.1309	374.7169	RT	15.734	0.002
1000	15.735	2138.1921	383.5748	ALA	2140.991	27.235
1000	15.736	2164.1824	370.2256	VASTE	379.604	9.700
1000	15.732	2173.1597	394.6444			

Liite 2. Validointiajon virhetarkastelu

VALIDOINTIAJON VIRHETARKASTELU 23.9.2019						
Pitoisuus (mg/l)	HBCD/ISTD - suhde	Keski- arvo	Poikkeama	Poikkeamien keskiarvo	Suhteel- linen virhe	Vir- heprosentti (%)
15						
15						
15						
15						
15						
25	0.020	0.024	0.004	0.002	0.079	7.891
25	0.023		0.001			
25	0.025		0.000			
25	0.026		0.002			
25	0.027		0.002			
50	0.061	0.069	0.007	0.004	0.056	5.564
50	0.066		0.002			
50	0.069		0.001			
50	0.072		0.004			
50	0.074		0.005			
100	0.158	0.171	0.012	0.006	0.036	3.607
100	0.168		0.003			
100	0.173		0.002			
100	0.176		0.005			
100	0.179		0.008			
200	0.364	0.383	0.019	0.009	0.025	2.450
200	0.379		0.005			
200	0.386		0.003			
200	0.390		0.007			
200	0.397		0.014			
400	0.777	0.805	0.028	0.015	0.018	1.819
400	0.796		0.008			
400	0.810		0.005			
400	0.819		0.014			
400	0.822		0.017			
600	1.202	1.244	0.042	0.019	0.016	1.559
600	1.238		0.006			
600	1.252		0.008			
600	1.262		0.017			
600	1.268		0.023			
800	1.623	1.662	0.040	0.018	0.011	1.104
800	1.656		0.006			
800	1.669		0.007			
800	1.678		0.016			
800	1.686		0.024			
1000	2.123	2.166	0.044	0.021	0.010	0.981
1000	2.157		0.009			

1000	2.174	0.007
1000	2.186	0.020
1000	2.192	0.026

Liite 3. Validointiajon regressioanalyysi

YHTEENVETO REGRESSIOANALYYSI								
<i>Regressiotunnusluvut</i>								
Kerroin R	0.999954793							
Korrelaatiokerro	0.999909587							
Tarkistettu korre	0.999891505							
Keskivirhe	0.006624505							
Havainnot	7							
ANOVA								
	<i>va</i>	<i>NS</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>F:n tarkkuus</i>			
Regressio	1	2.42665303	2.42665303	55297	2.6392E-11			
Jäännös	5	0.00021942	4.38841E-05					
Yhteensä	6	2.42687245						
	<i>Kertoimet</i>	<i>Keskivirhe</i>	<i>t</i> <i>Tunnusluvut</i>	<i>P-</i> <i>arvo</i>	<i>Alin 95%</i>	<i>Ylin 95%</i>	<i>Alin</i> <i>95.0%</i>	<i>Ylin</i> <i>95.0%</i>
Leikkauspiste	-0.03773761	0.00376218	-10.0307696	2E-04	-0.04740861	-0.028067	-0.0474	-0.0281
Muuttuja X 1	0.002125136	9.0373E-06	235.1529284	3E-11	0.00210191	0.002148	0.0021	0.0021
JÄÄNNÖSTULOSTUS								
<i>Havainto</i>	<i>Ennustettu Y</i>	<i>Jäännökset</i>						
1	0.015390795	0.00891882						
2	0.068519199	0.00010741						
3	0.174776007	-0.0040856						
4	0.387289623	-0.0041075						
5	0.812316856	-0.0076346						
6	1.237344089	0.00692799						
7	1.662371321	-0.0001266						