



:

**TEKNIikka JA LIIKENNE**

**Laboratorioala**

**OPINNÄYTETYÖ**

**Jatkuvatoimisen termodesorpteri-kaasukromatografi-massaspektrometrin käyttöönotto ja validointi**

**Työn tekijä: Toni Tykkä  
Työn ohjaajat: Heidi Hellén  
Jukka Niiranen**

**Työ hyväksytty: 20. 03. 2013**

**Jukka Niiranen  
Yliopettaja**



## **ALKULAUSE**

Tämä työ toteutettiin Suomen Ilmatieteen laitoksen ilmanlaadun orgaanisessa laboratoriossa. Haluan kiittää kaikkia projektissa mukana olleita. Kiitos ryhmäpäällikkö ja tutkimusprofessori Hannele Hakolalle mahdollisuudesta työskennellä ja suorittaa työni Ilmatieteenlaitokselle. Erityiset kiitokset ohjaajalleni erikoistutkija Heidi Hellénille. Työ ei olisi onnistunut ilman hänen avustustaan. Kiitokset myös toiselle ohjaajalle yliopettaja Jukka Niirasel-

Helsingissä 12.03.2013

Toni Tykkä

## TIIVISTELMÄ

**Työn tekijä:** Toni Tykkä

**Työn nimi:** Jatkuvatoimisen termodesorpteri- kaasukromatografi-massaspektrometrin käyttöönotto ja validointi

**Päivämäärä:** 12.03.2013

**Sivumäärä:** 41 s. + 3 liitettä

**Koulutusohjelma:**

Laboratorioala

**Työn ohjaaja:** Yliopettaja Jukka Niiranen

**Työn ohjaaja:** Erikoistutkija Heidi Hellén

Työ toteutettiin Suomen Ilmatieteen laitoksen ilmanlaadun orgaanisessa laboratoriossa. Työn tavoitteena oli käyttöönottaa ja validoida jatkuvatoiminen termodesorpteri-kaasukromatografi-massaspektrometri. Työssä kartoitettiin myös muuten laitteen toimintaa.

Validoitavat parametrit olivat epävarmuus, nollatasot, määrittämis- ja toteamisrajat, toistuvuus ja erilaiset saanto testit. Menetelmää verrattiin myös toiseen automaattiseen näytteen keräyslaitteistoon.

**Avainsanat:** Termodesorpteri, kaasukromatografi, massaspektrometri, VOC

## ABSTRACT

**Name:** Toni Tykkä

**Title:** Online thermodesorbter-gas chromatograph-mass spectrometer initialization and validation

**Date:** 12 March 2013

**Number of pages:** 41 s. + 3 appendices

**Department:**

**Study Programme:**

Laboratory Sciences

**Instructor:** Jukka Niiranen, Senior Lecturer

**Supervisor:** Heidi Hellén, Senior Research Scientist

This thesis was made at the Finnish Meteorological Institute (FMI) in the organic, air quality laboratory. The goal of the thesis was to validate and to take into use a thermodesorbter-gas chromatograph-mass spectrometer (TD-GC-MS).

The parameters for validation where uncertainty, blank level, limit of detection and quantitation, repeatability and different kinds of yield tests.

**Keywords:** thermodesorbter, gas-chromatograph, mass spectrometer, VOC

# SISÄLLYS

## ALKULAUSE

## TIIVISTELMÄ

## ABSTRACT

<b>1</b>	<b>JOHDANTO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET (VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, VOCS)</b>	<b>2</b>
2.1	VOCien vaikutus ilmakehiässä	2
2.2	VOC-lähteitä	2
<b>3</b>	<b>MITTAUSLAITE, TESTIMENETELMÄT JA ULKOILMAMITTAUKSET</b>	<b>4</b>
<b>3.1</b>	<b>Mittauslaite</b>	<b>4</b>
3.1.1	<i>Termodesorpteri</i>	4
3.1.2	<i>Kaasukromatografi</i>	8
3.1.3	<i>Massaspektrometri</i>	9
<b>3.2</b>	<b>Testimenetelmät</b>	<b>11</b>
<b>3.3</b>	<b>Ulkoilmamittaukset</b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY</b>	<b>19</b>
4.1	Epävarmuus	19
4.2	Kylmäloukun desorptiovirtauksen vaikutus lineaarisuuteen	22
4.3	Desorptiotehokkuus kylmäloukusta	23
4.4	Kylmäloukun pitävyys	23
4.5	Nollatasot	25
4.6	Määritys- ja toteamisraja	26
4.7	Toistuvuus	26
4.8	Menetelmien vertailu	27
4.9	Gain-faktorin vaikutus vasteisiin, lineaarisuuteen ja s/n-suhteisiin	31
4.10	Injektointitesti	34
4.11	Kaasustandardi verrattuna putkistandardiin	35
<b>5</b>	<b>PÄÄTELMÄT JA YHTEENVETO</b>	<b>36</b>
	<b>LÄHTEET</b>	<b>41</b>

## **LIITTEET**

Liite 1. Yhdisteiden keskiarvoja eri mittausjaksoilta

Liite 2. Yhdisteiden kvantitointi-ionit

Liite 3. Yhdisteiden määritys- ja toteamisrajat

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin Ilmatieteen laitoksen ilmanlaadun osastolle ilmakemian laboratorioon. Ilmatieteen laitoksen ilmakemian laboratorio koostuu epäorgaanisesta, orgaanisesta ja kalibrointilaboratorioista. Tämä työ tehtiin orgaaniselle laboratoriolle. Laboratoriossa suoritetaan tutkimustöihin sekä asiakkaille tehtäviä analyyseja. Itse opinnäytetyö koskee kuitenkin laboratorion uutta termodesorpteri-kaasukromatografi-massaspektrometriä (TD-GC-MS), joka sijoitettiin Ilmatieteen laitoksen katolle.

Työn tavoitteena oli tarkastella laitteen sopivuutta haihtuvien orgaanisteiden yhdisteiden mittaamiseen. Tämä tehtiin määrittämällä tulevia tutkimuksia varten menetelmälle epävarmuus, toistuvuus, nollatasot, määritys- ja toteamisrajat. Laitteen toimintaa kartoitettiin myös erilaisilla saantotesteillä. Eri saantoteisteillä haluttiin tarkastella etenkin termodesorpterin puolta, koska GC ja MS tunnetaan paremmin jo aiemmista testeistä.

Saantotesteillä testattiin kylmäloukun pitävyys ja kylmäloukun desorptiotehokkuus sekä se, jääkö mitattavia yhdisteitä näytteensiirtolinjoihin. Näistä viimeinen testattiin injektioestillä, jossa typpivirtaan injektioitiin tasaista vauhtia tunnettua standardia.

Muita testejä olivat menetelmien vertailu sekä gain parametrin ja desorptiovirtauksen vaikutus lineaarisuuteen. Kalibrointisuorat eivät olleet lineaarisia, vaikka aluksi niin oletettiin. Syytä tälle epälineaarisuudelle ei saatu selville.

Menetelmienvertailussa käytettiin absorbenttiputkiin kerättyjä näytteitä, jotka ajettiin laboratorion vanhemmalla TD-GC-MS-kokoonpanolla.

Testausten ohessa tehtyjen ilmamittausten pohjalta kirjoitettiin artikkeli, joka julkaistaan alan kansainvälisessä lehdessä (Hellén H., Tykkä T. and Hakola H., 2012. Importance of isoprene and monoterpenes in urban background air in Northern Europe. Atmospheric Environment, in Press).

## **2 HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET (VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS, VOCS)**

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ovat hiilipohjaisia yhdisteitä joissa on 2 - 10 hiiliatomia, joiden haihtumispaine on tarpeeksi suuri, jotta niitä haihtuu merkittävässä määrin ilmakehään [1]. Osa näistä yhdisteistä on myrkyllisiä tai syöpää aiheuttavia, ja sen takia niille on määritelty raja-arvoja ja niiden määrää ilmassa seurataan [2.].

### **2.1 VOCien vaikutus ilmakemiassa**

VOCit vaikuttavat ilmakemiassa monilla eri tavoilla ja tämän takia niistä ollaan kiinnostettu, ei siis vain pelkästään niiden vaarallisuuden takia. Ilmakehässä ne reagoivat hydroksyyli- ja aldehydiryhmien, otsonin, nitraattiryhmien ja halogeenien kanssa. Osa yhdisteistä myös fotolysoituu. Typpioksidien läsnä ollessa VOCit voivat olla mukana otsonin muodostuksessa. Otsoni taas on myrkyllistä luonnolle sekä ihmiselle. [1.]

Vaikka kaikki VOC yhdisteet eivät itse ole suoraan vaarallisia tai merkittäviä ilmakemian kannalta, voivat niiden johdannaiset olla.

### **2.2 VOC-lähteitä**

VOC-yhdisteitä syntyy antropogeenisesti ja biogeenisesti. Globaalisesti biogeeniset lähteet on suurempi lähde VOC-yhdisteille. Kuitenkin kaupunkialueilla antropogeeniset lähteet tuottavat suuremman osuuden.

Suurin osa VOC-yhdisteistä on alkaaneja. Kevyimpien alkaanien eliniät ilmassa ovat suhteellisen pitkiä. Alkaaneja syntyy liikenteestä ja puun poltosta. Alkaaneja syntyy myös luonnollisesti ja tulee siirtymänä kauempaa. Liikenteessä ja puun poltossa yli 50 % syntyneistä VOC-yhdisteistä on alkaaneja.

Alkeeneista kaikkein yleisin yhdiste on eteeni. Alkeenit ovat hyvin lyhytikäisiä yhdisteitä joten niitä ei tule kaukokulkeutumaan hyvin kaukaa. Alkeeneja syntyy pääsääntöisesti puun poltosta ja liikenteestä.

Alkyynien suurimmat lähteet ovat puunpoltto ja liikenne. Alkyynien elinikä vaihtelee sadoista päivistä päiviin riippuen vuoden ajasta ja yhdisteestä.



Aromaattiset hiilivedyt ovat erityisen kiinnostuksen kohteena, sillä osa niistä on myrkyllisiä. Bentseeni on näistä yhdisteistä eniten tutkittu ja se on ainut jolle EU on määrittänyt raja-arvot. Bentseenillä suurimmat lähteet ovat kaukokulkeuma, liikenne ja puunpoltto. Suhteet vaihtelevat paikoitellen. Esimerkiksi Helsingissä liikenteen vaikutus on 40 % ja puunpoltto vain 1 %, kun taas Järvenpäässä puunpoltton osuus on 19 % ja liikenteen osuus vain 3 %.

Biogeenisten hiilivetyjen suurin lähde on kasvillisuus. Kuitenkin biogeenisten hiilivetyjen lähteenä voivat olla puunjalostus, kaatopaikat, biojäte tai kotitaloustuotteet. Isopreenin pitoisuuksiin on myös huomattu liikenteellä olevan vaikutusta.

Halogenisoidut hiilivedyt ovat pitkäikäisimpiä VOC-yhdisteitä. Osalla niistä elin ikä saattaa olla jopa satoja vuosia. Kuten kaikilla myös halogenisoiduilla yhdisteillä elinikä on kesällä huomattavasti lyhyempi kuin talvella. Halogenisoiduilla VOC-yhdisteillä ei ole suuria lähteitä ainakaan Helsingin lähetyillä paitsi tetrakloorieteenillä jota tulee pesuloista. Näiden yhdisteiden pitkän eliniän takia suurin lähde onkin kaukokulkeuma.

Karboonylien lähteitä ei juurikaan tunneta. Karboonyyleja syntyy ilmassa muiden VOC-yhdisteiden reagoidessa. Formaldehydiä on kuitenkin havaittu syntyvän liikenteestä Helsingissä ja puun poltosta Järvenpäässä. Yleisimpiä yhdisteitä ovat asetoni, formaldehydi, asetaldehydi mutta myös suurempia alkaaneja kuten dekanaalia ja nonanaalia on havaittu Helsingin ilmassa.

[1]

### 3 MITTAUSLAITE, TESTIMENETELMÄT JA ULKOILMAMITTAUKSET

Seuraavassa osiossa esitellään mittauslaite jolla työskenneltiin, testimenetelmät joilla sen toimivuutta testattiin sekä laitteen normaalitoiminta.

#### 3.1 Mittauslaite

Mittauslaitteistona toimii Agilentin termodesorpteri-kaasukromatografi-massaspektrometri-kokoonpano. Termodesorpteri on Markes internation Unity 2, johon on liitetty Air Server, online-näytteenottoa varten. Airserver-laitteiston avulla voidaan valita kolmesta eri linjasta mitä johdetaan termodesorpterille. Kaasukromatografi on Agilent 7890A ja Massaspektrometri on Agilent 5975C TAD VL MSD. Laitteista ja laitteiden teoriasta tarkemmin seuraavissa osioissa.

##### 3.1.1 Termodesorpteri

Näytteen keräykseen ja konsentroiintiin käytetään termodesorpteria (TD) joka sisältää kylmäloukun. Termodesorpterissa näyte siirretään joko suoraan kaasuna tai toisen adsorbentin kautta kylmäloukun adsorbenttiin. Kylmäloukku pidetään tarvittavan viileänä jotta mitattavat yhdisteet adsorboituvat eivätkä mene virtauksen mukana läpi kylmäloukusta. Kylmäloukku on pieni ja sen lämpötila saadaan nostettua korkeaksi nopeasti jotta desorbtiio olisi mahdollisimman yhdenaikaista. TD:n jälkeen tuleva siirto linja kaasukromatografille tulee myös olla lämmitetty jotta yhdisteet eivät jää linjojen seinämiin kiinni.

Thermodesorbterin kylmäloukkuna toimii Markesin U-T15ATA-2S. Adsorbenttina tässä kylmäloukussa käytetään kolmen adsorbentin yhdistelmää. Ensimmäisenä on Tenax TA sitten Carbopack-B ja viimeisenä molekyyliseula.

Kylmäloukun lämmitys ja jäähditys perustuu peltier-ilmiöön. Peltier-ilmiö tapahtuu kun virtapiirissä on kahta erilaista johdinta. Tällöin toinen johdin tyyppi alkaa lämmitä ja toinen viilentää. Ilmiö saadaan käännettyä virtapiirissä kulkevan virran suuntaa vaihtamalla [3].

Kylmäloukulle pystytään asettamaan erilaisia virtaus ja lämpötila ohjelmia. Seuraavaksi on esiteltyä automaattipuolen ajo-ohjelma kuvissa 1, 2 ja 3.

On Line Air		Standby	Flow ml/min
		<input checked="" type="checkbox"/> Split On	20.0
<b>Pre-Sampling</b>		Sampling	Trap Settings
Purge			
Prepurge Time	<input type="checkbox"/> Split On	Flow ml/min	
1.0	<input checked="" type="checkbox"/>	20.0	
<input type="text" value="150"/> Flow Path Temp	Split Ratios		Confirm/Enter Flows
<input type="text" value="5.0"/> Minimum Carrier Pressure	<input type="text" value="1.0:1"/> Inlet		
<input type="text" value="0.0"/> GC Cycle Time	<input type="text" value="11.0:1"/> Outlet		
	<input type="text" value="11.0:1"/> Total		

Kuva 1 Ennen näytteen ottoa TD-ajo-ohjelma

Kuvassa näkyvä Prepurge:lla (esihuuhtelulla) tarkoitetaan linjojen huuhtelua mitattavalla näytteellä. Näytettä ei päästetä kylmäloukulle vaan se ohjataan split-linjan kautta ulos. Tätä toimenpidettä tehdään minuutti 20 ml/min virtauksella. Tällä taataan tarkka tilavuus mitattavaa kaasua ja puhdistetaan linjastoa mahdollisista kontaminaatioista. Ikkunan oikeassa yläkulmassa näkyy Standby-valikko josta voidaan säätää kantokaasun virtaus kun laite on lepotilassa.

On Line Air		Standby	
		<input checked="" type="checkbox"/> Split On	Flow ml/min 20.0
Pre-Sampling		<b>Sampling</b>	
Trap Settings			
On Line Sampling			
Sample Time /min	Trap Flow ml/min	<input checked="" type="checkbox"/> Pump On	
15.0	30.0	<input type="checkbox"/> Dryer On	
Post Sampling Line Purge /min	Split Flow ml/min	<input checked="" type="checkbox"/> Leak Test	
1.0	10.0		
Post Sampling Trap Purge /min	Split Flow ml/min		
1.0	20.0		
150 Flow Path Temp	Split Ratios		Confirm/Enter Flows
5.0 Minimum Carrier Pressure	1.0 : 1 Inlet		
0.0 GC Cycle Time	11.0 : 1 Outlet		
	11.0 : 1 Total		

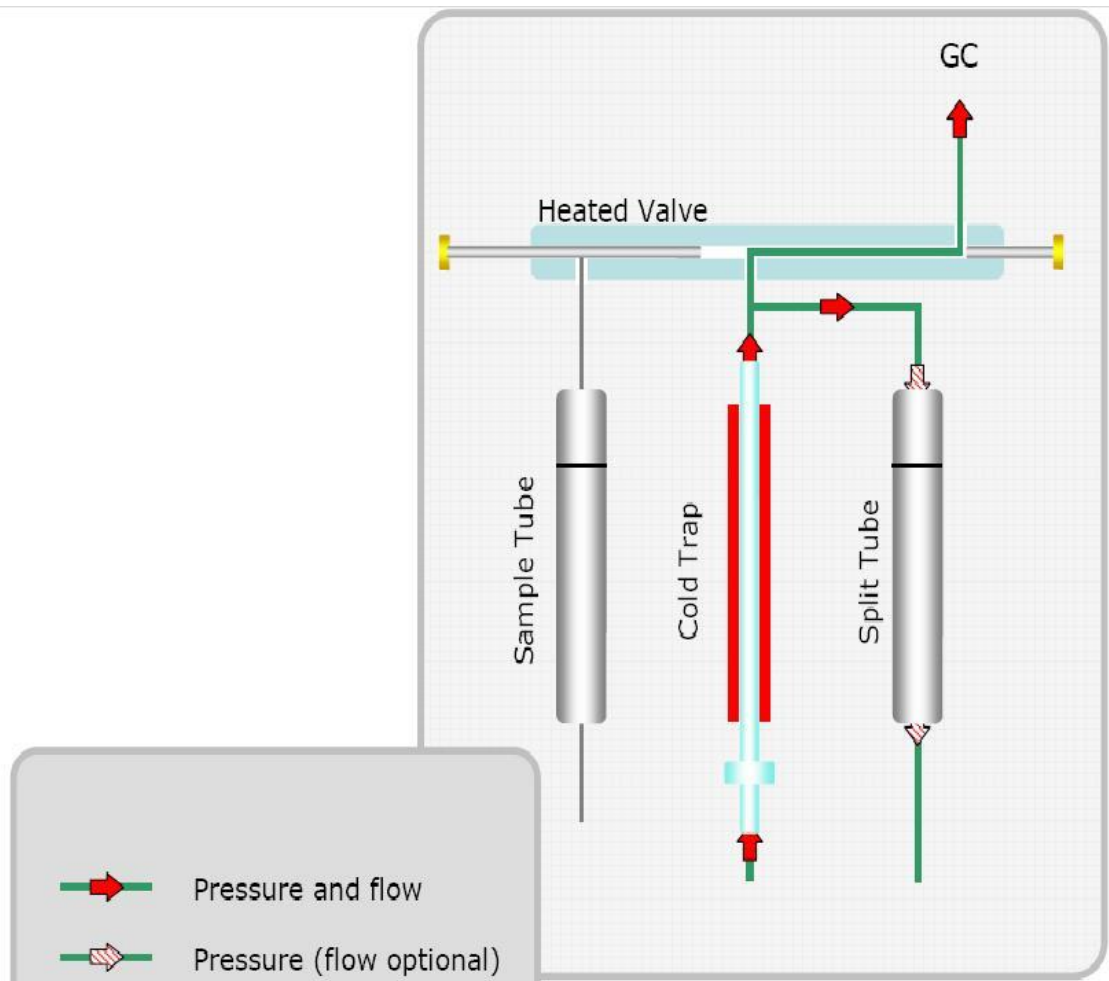
Kuva 2 Näytteenotto TD ajo-ohjelma

Kuvassa näkyvässä näytteenotto (sampling) ikkunasta nähdään näytteenottoasetukset. Näytteenotto alkaa vuototestillä jolla varmistetaan, että linjasto ei vuoda. Näytteenotto on kyseisellä menetelmällä 15 min 30 ml/min jolla yleensä otetaan standardikaasua. Itse näytteen oton jälkeen linjat puhdistetaan jälleen kantokaasulla 1 min ajan 10 ml/min. Myös kylmäloukku puhdistetaan lämmittämällä sitä minuutin ajan virtauksella 20 ml/min.

On Line Air		Standby		Flow ml/min	
		<input checked="" type="checkbox"/> Split On		20.0	
Pre-Sampling		Sampling		<b>Trap Settings</b>	
Trap Desorb					
Pre-Trap Fire Purge/min			Cmb Flow ml/min		
1.0			50.0		
Trap Low /°C					
15					
Heating Rate °C/s		Trap High /°C	Trap Hold /min	Split Flow ml/min	
MAX		300	1.0	<input checked="" type="checkbox"/> Split On 10.0	
150 Flow Path Temp			Split Ratios		
5.0 Minimum Carrier Pressure			1.0 : 1 Inlet		
0.0 GC Cycle Time			11.0 : 1 Outlet		
			11.0 : 1 Total		
			Confirm/Enter Flows		

Kuva 3 Kylmäloukun asetukset TD ajo-ohjelma

Kuvasta näkyvälle Pre-Trap fire Purgella tarkoitetaan virtausta, joka puhdistaa kylmäloukun ja kaasukromatogarin (GC) välisen linjan ennen injektointia. Tämän virtauksen nopeus säädetään CMB flow -ikkunassa. Kuvasta käy myös ilmi kylmäloukun lämpötilat. Trap Low on kylmäloukku kylmimmillään ja Trap High lämpötila desorptiovaiheessa. Desorptioajan pituus laitetaan Trap Hold -ikkunaan. Split Flow:lla tarkoitetaan virtausta, joka johdetaan splitventtiilin kautta ulos. Kuva 4 esittää TD:n toimintaa kaaviokuvana sisältä.



Kuva 4 Kaaviokuva TD:n toiminnasta [4]

Kuva 4 on TD:n ohjekirjasta ja siinä on esiteltyä kylmäloukun desorptio. Kuvasta nähdään linjastojen asettelua. Jatkuvatoimisissa mittauksissa Sample tuben tilalla on onnto putki joka ei sisällä adsorbenttia. Tämän putken läpi voidaan syöttää haluttua näytettä airserverilta, joka on integroitu TD:n kylkeen.

### 3.1.2 Kaasukromatografi

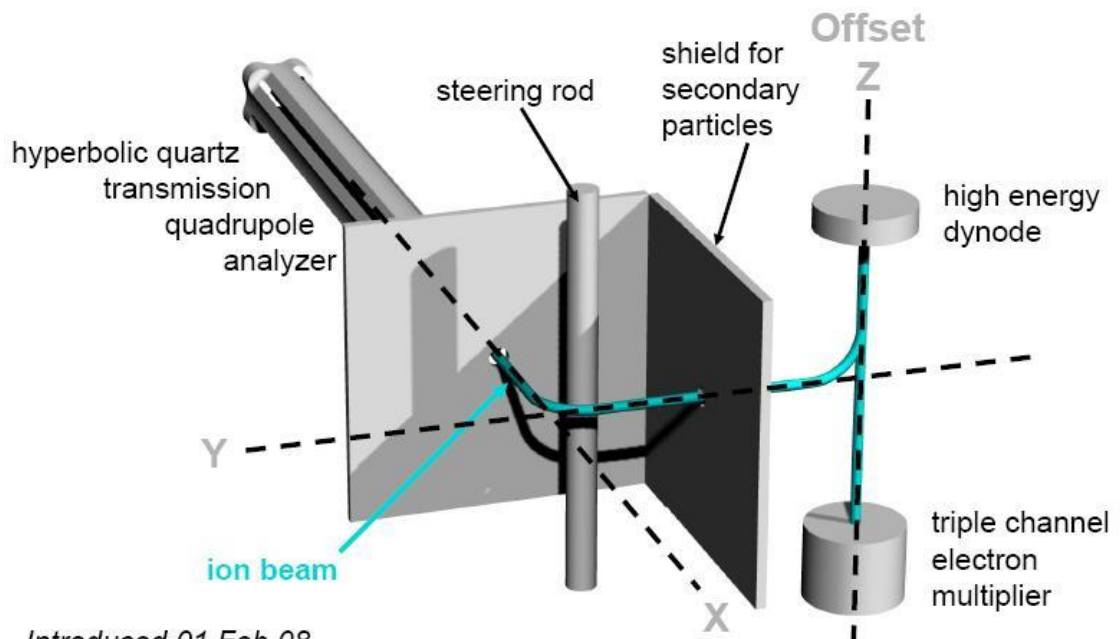
Thermodesorbterin jälkeen näyte siirtyy lämmitettyä siirtolinjaa pitkin kaasukromatografille (GC). Kaasukromatografilla yhdisteet erotetaan toisistaan jolloin ne saapuvat detektorille eriaikaisesti. Eri yhdisteet pidäytyvät kaasukromatografian kolonnissa eri tavoin. Kyseisessä laitteistossa oli Agilentin oma 60 m pitkä, 0,235 mm sisätilanhal- kaisijaltaan ja 1 µm paksun filmin omaava kolonni. Stationäärifaasina oli DB5-MS.

Kaasukromatografian lämmitys tapahtuu yhdessä nousussa kahdella eri nostonopeudella. Ajon kokonaiskesto on 42,5 min. Uunin normaali lämpötila on 50 °C, josta sitä lähdetään nostamaan 150 °C:seen asti 4 °C/min. Kun uuni saavuttaa 150 °C, nostaa se lämpötilan korotus nopeuden 8 °C/min. Lopussa uunin lämpötila on 290 °C. Ajossa on käytössä solvent delay (4min). Tämä tarkoittaa, että massa käynnistyy vasta kun liuotin on eluoitunut kolonnista.

### 3.1.3 Massaspektrometri

Kaasukromatografian jälkeen näyte siirtyy detektoitavaksi massaspektrometrille (MS). Ensin näyte ionisoidaan. Ionisointiin käytetään elektroni-ionisaatiota (EI), jossa filamenttia kuumentamalla saadaan irtoneisia elektroneja joilla voidaan pommittaa näytettä. Tämä saa molekyylin frakventoitumaan ja ionisoitumaan. Molekyylin ionisoinnin jälkeen se johdetaan kvadrupolille, jossa erilaisilla jännityksillä saadaan vain halutun varauksen omaavat ionit läpi itse detektorille. Laitteistossa on Agilentin uusi Triple-axis detector (TAD). Triple-axis detektorilla (kuva 5) mainostetaan olevan parempi signaali-kohina-suhde muihin elektronimonistimiin nähden sen erilaisen ioni erottelun johdosta. Quadrupolin jälkeen ohjaus sauvalla käännetään ionit elektroni monistimelle ja energiset neutraalit jatkavat suoraan. Tämän lisäkäännöksen ansiosta neutraalia kohinaa saadaan laskettua.

## Triple-Axis Detector



Kuva 5 Triple-axis detector [5]

Kuvasta nähdään tarkemmin massassa käytettävän detektorin rakennetta. Kuvassa näkyvä sininen viiva esittää ionisuihkua, joka tulee x-akselin suuntaisesti quadrubolilta. Tämän jälkeen ionisuihku käännetään y-akselin suuntaisesti suojalevyn läpi. Tämän jälkeen ioni suihku käännetään z-akselin suuntaisesti dynodille ja elektronimonistimelle.

Näytteiden analysoinnissa käytetään SIM- (selectec ion monitoring) ja Scan toimintoja rinnakkain. Jokaiselle piikille siis saadaan massaspektri 45 m/z ylöspäin. Alle 45 m/z ioneja MS ei pysty detektoimaan luotettavasti. SIM toimintoa eli valittujen ionien detektointia käytetään yhdisteiden kvantivointiin sen paremman herkkyyden takia. SIM ajo koostuu viidestä osiosta ja solvent delaysta jolloin ei detektoida mitään (taulukko 1).



Taulukko 1 SIM-ajon ionit.

Alku / min	Solvent delay	Ryhmä 1	Ryhmä 2	Ryhmä 3	Ryhmä 4	Ryhmä 5
	0	1	8,1	13	18	22
SIM m/z		45	56-59	57	56-57	57
		57-59	62	71	85	68
		67-68	64	91-92	91	71
		71	71	164	99	81
		73	73	166	103- 104	91
			77-78		106	93
			83			105
			85-87			119- 120
			97-98			
			117			
			119			
			130			
			132			

Taulukossa 1 on esitettyä jokaisen SIM-ajon osiot, niiden alkuajan kohdat ja ionien molekyylimassat joita ne analysoivat. Ajon kokonaiskesto on 42,5 min.

### 3.2 Testimenetelmät

Laitteelle tehtiin osittainen käyttöönottovalidointi. Seuraavaksi esiteltynä validointiin käytetyt eri testit, niiden teoriaa, mitä niillä on tavoiteltu ja miten ne on käytännössä suoritettu.

#### Epävarmuus

Epävarmuus laskettiin jokaiselle mitattavalle yhdisteelle erikseen. Kokonaisepävarmuuteen vaikuttaa standardin-, mittausvirtauksen-, mittausajan- ja nollatason synnyttämät osaepävarmuudet. Vaikuttavia tekijöitä ovat myös adsorboitumisen ja desorboitumisen tuomat epävarmuudet.

Putki-standardin epävarmuus on oletettavasti suurempi kuin standardi-kaasun johtuen sen valmistuksen monimutkaisuudesta. Putki-standardi valmistetaan punnitsemalla tarkka määrä reagensseja metanoliin. Tästä kantaliuoksesta valmistetaan tarvittavat laimennokset. Lopuksi liuokset injektoidaan T-liitoksen avulla typpivirtauksen (6.0 N(g))

mukana putkeen. Putkea huuhdellaan vielä 10 minuuttia, jotta suurin osa liuottimesta poistuisi. Putki-standardin epävarmuus koostuu punnituksen, pipetoinnin, mitta-astioiden ja injektoinnin epävarmuudesta. Putki-standardin valmistuksesta aiheutuvaksi epävarmuudeksi käytetään aikaisemmin arvioitua 5,7 % epävarmuutta. Tähän lisätään vielä kalibrointi suoran virhe joka määritetään valitsemalla yksi standardi pitoisuus ja vertailemalla sille saatuja pitoisuuksia toisiin jotka ovat laskettu eri kalibroinneilla. Näitä tuloksia vertailemalla voidaan laskea keskihajonta, jota voidaan käyttää epävarmuuden määrittämisessä. Standardi-kaasun epävarmuuden määrittämiseen käytettiin valmistajan antamia arvoja sekä useamman peräkkäisen mittausten välistä keskihajontaa.

Mittausvirtausepävarmuuden aiheuttaa TD:n sisällä oleva virtausmittari. Tällaisen virtausmittarin aiheuttaman virheen määrittäminen on usein kovin työlästä. Kuitenkin monesti valmistaja antaa mittarille epävarmuuden jota voidaan käyttää laskennassa. TD:n valmistaja kuitenkin harvoin ilmoittaa millaista virtausmittaria he käyttävät laitteessaan. Tällöin on itse selvitettävä virhe virtausmittarin mallinumeron ja valmistajan avulla (yleensä vaatii termodesorbterin purkamista).

Nollatason aiheuttavaa epävarmuutta ei ole välttämättä kaikille yhdisteille mutta se on otettava huomioon niissä joilla sitä on. Nollatason epävarmuutta voidaan arvioida laskemalla nollatason keskihajonnan prosentuaalinen osuus keskimääräisestä ilmapitoisuudesta.

Mittausajan epävarmuus on myös vaikuttava tekijä. Mitä lyhyempi keräysaika on sitä vaikuttavampi tekijä se on. Tunnin mittauksessa mittausepävarmuus jää kuitenkin niin pieneksi, että sitä ei välttämättä tarvitse huomioida ja se jätettiin huomioimatta.

### Kylmäloukun desorbtiiovirtauksen vaikutus lineaarisuuteen

Kylmäloukun desorbtiiovirtauksen vaikutusta lineaarisuuteen testattiin, koska huomattiin että kalibrointi suorat eivät ole lineaarisia. Splittiä kasvatettiin ja se kasvatti desorbtiovirtausta kylmäloukusta, ja sillä desorbtiiovirtauksen kasvulla ajateltiin olevan vaikutusta suorien lineaarisuuteen. Testi suoritettiin mittaamalla standardi-kaasua eri keräysajoilla (15 min, 30 min, 45 min ja 60 min) eri desorbtiovirtauksilla. Testi suoritettiin kun desorbtiovirtaus oli 10, 30 ja 50 ml/min. Jokaista keräysaikaa mitattiin aina kaksi peräkkäin. Käytännössä tämä tarkoitti sitä, että desorbtion aikana virtaukset kylmäloukun läpi

olivat 11, 31 ja 51 ml/min. Tämä yksi ml/min on kolonnin virtaus. Koska kolonniin voitiin injektoida vain 1 ml/min, piti loput hävittää puhaltamalla ne splitventtiilin kautta.

### Desorptiotehokkuus kylmäloukusta

Desorptiotehokkuustestillä tarkastettiin että kaikki yhdisteet desorboituvat varmasti pois kylmäloukusta. Erityisesti raskaammat biogeeniset yhdisteet olivat huolenaiheena. Testi suoritettiin kuumentamalla kylmäloukku uudestaan ja suorittamalla sille normaali GC-MS ajo, vahvimman putkistandardin ajamisen jälkeen. Jos kylmäloukkuun jäisi jäämiä vahvimmasta putki-standardista, desorboitusivat ne jälkimmäisessä kuumentamisessa ja ne voitaisiin detektoida MS:n avulla.

### Kylmäloukun pitävyys

Kylmäloukun pitävyys testattiin myös. Tällä tarkastettiin, että keräysaika ei ollut liian pitkä ja että mitattavat yhdisteet eivät pääsisi virtaamaan kylmäloukun läpi. Testi suoritettiin ajamalla ensin normaalisti putki-standardi. Eli desorboimalla putken sisältö kylmäloukkuun ja tämän jälkeen desorboimalla kylmäloukku GC-MS:lle. Tämän jälkeen ajettiin samanpitoisuuden putki-standardi, mutta katkaistiin ajo ennen, kuin kylmäloukun lämmitys alkoi. Tämän jälkeen kerättiin puhdasta typpikaasua (6.0 N(g)) tunnin näyte kuten kerättäisiin ilmanäytekkin, eli laskettiin typpikaasua kylmäloukun läpi. Näitä kahta ajoa vertailemalla pystytään laskemaan saanto. Tämän saanto kertoo kylmäloukun pidättävyydestä. Testi suoritettiin myös NPL (National Physical Laboratory) valmistamalle terpeeni standardikaasulle. Siinä NPL-kaasua kerättiin 15 min kylmäloukkuun ja sen jälkeen kylmäloukun läpi johdatettiin tunnin verran 6.0 N(g) 30 ml/min virtauksella. Vertailuksi ajettiin myös normaalisti 15 min keräys. Testi suoritettiin kolmella eri kylmäloukun lämpötilalla 25, 20 ja 15 °C.

### Nollatasot

Nollatasolla tarkoitetaan laitteistossa kokoajan ilmeneviä taustapitoisuuksia. Nollataso on tärkeä tietää sillä se vääristää tulosta. Nollatasoa syntyy esimerkiksi kylmäloukun absorbentin hajoamistuotteena. Nollataso määritettiin analysoimalla 6.0 typpi kaasua ja tyhjää kylmäloukku. Kaikille yhdisteille ei oletettavasti ole nollatasoa.

## Toteamisraja ja määrittäysraja

LOD (limit of detection) eli toteamisraja ja LOQ (limit of quantitation) eli määrittäysraja määritettiin laskennallisesti. Jos yhdisteelle on nollatasoa, lasketaan LOD kertomalla nollatason keskihajonta kolmella. LOQ lasketaan kertomalla nollatason keskihajonta kymmenellä. Mikäli yhdisteellä ei ole nollatasoa, täytyy yhdisteelle LOD ja LOQ määrittää signaalin ja kohinan piikkien korkeuden avulla. LOD ja LOQ laskettiin jakamalla näytteen konsentraatio sen aiheuttaman signaalin korkeudella ja kertomalla tämä kohinan korkeudella. Näin saadaan kohinaa vastaava pitoisuus, joka kerrottuna kolmella on LOD ja kerrottuna kymmenellä LOQ.

## Toistuvuus

Toistuvuutta testattiin ajamalla kahta eri standardi-kaasua molempia yhdeksän kertaa peräjälkeen. Molempia kerättiin 15 min, virtausnopeudella 30 ml/min. Näistä tuloksista voitiin laskea keskihajonta ja arvioida tällä toistuvuutta.

## Menetelmien vertailu

Vertailumenetelmänä käytettiin adsorbenttiputkiin automaattikeräimellä pumpattuja ilmanäytteitä. Tunnin pituisten keräysjaksojen välisiä tuloksia vertailtiin keskenään. Autosamplerilla kerättiin n. 80 ml/min virtauksella tunnin ajan Tenax-TA/Carbopack B adsorbentti putkiin. Online-laitteisto keräsi 30 ml/min virtauksella tunnin näytteitä suoraan kylmäloukkuun. Eri mittausvirtaukset eivät haitanneet, sillä molemmilla laskettiin ulkoilma pitoisuus ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) joita vertailtiin keskenään. Putket ajettiin eri laitteistolla jolle putkimittaukset oli todettu jo aikaisemmin toimiviksi. Testin tuloksista ei kuitenkaan voida odottaa täysin rinnakkaisia, sillä laitteet eivät kuitenkaan mittaa samasta kohtaa ja täysin samaa näytettä. Tulosten pitäisi kuitenkin olla suuntaa antavia.

## Gain-parametrin vaikutus vasteisiin, lineaarisuuteen ja s/n-suhteisiin

Gain-parametrilla tarkoitetaan laitteen elektronimonistimen tulevan ja poistuvan sähkövirran suhdetta. [6] Gain voidaan myös ilmoittaa voltti määränä joka syötetään elektronimonistimeen. Gain-parametrin nostamista ei siis aina suositella vaikka sillä saadaankin suuremmat vasteet, sillä se myös rasittaa elektronimonistinta. Tässä työssä gain faktorin muuttamista testattiin. Gainin vaikutus vasteiden suuruuteen ja signaali/kohina-suhteeseen herätti erityisesti kiinnostusta, sillä haluttiin tietää olisiko ylimääräinen kulu-

tus elektronimonistimelle sen arvoista. Eli saataisiinko niin paljon parempia tuloksia, että se kannattaisi. Myös gainin vaikutusta lineaarisuuteen tutkittiin.

Testissä ajettiin standardi-kaasua eripituisilla keräysajoilla 15, 30, 45 ja 60 min. Keräysvirtaus nopeus oli 30 ml/min. Gain-parametria testattiin kahdella eri arvolla, kun se oli yksi ja kun se oli kymmenen.

### Injektointitesti

Injektiotestillä haluttiin testata jäävätkö mitattavat yhdisteet linjoihin. Testissä oli erityisesti kiinnostuksen kohteena termodesorbterin Air sever -puoli joka ei ollut lämmitetty, toisin kuin muut siirtolinjat. Tähän osaan kiinnitettiin kaikki linjat (standardi-kaasulinja ja ulkoilmalinja) ja TD ohjasi tästä mistä linjasta näyte otettiin. Testi suoritettiin injektoidulla metanoli-liuosta, jonka VOC-pitoisuudet tiedetään, typpivirtaan joka meni TD:lle. Injektointi tapahtui automaattisella injektorilla joka painoi ruiskun mäntää tasaisella vauhdilla. Täten tyyppi virrassa oli tietty pitoisuus kaiken aikaa. TD keräsi tyyppi virtauksesta 30 ml/min virtauksella tunnin näytteitä. Teollista tyyppiä kuitenkin virtasi noin litra minuutissa joten suurin osa meni ohi laitteiston.

### Kaasu standardi verrattuna putki standardiin

Testi suoritettiin piirtämällä kalibrointisuora putkistandardeilla ja määrittämällä sillä kaasustandardin pitoisuus. Tätä mitattua kaasun pitoisuutta voitiin verrata kaasustandardin valmistajan antamiin pitoisuus arvoihin. Tätä mitattua ja laskennallista arvoa vertailemalla voitiin arvioida kaasun oikeellisuutta verrattuna putki-standardiin.

### 3.3 Ulkoilmamittaukset

Laitteella mitattiin ulkoilman VOC-pitoisuuksia Kumpulassa Ilmatieteen laitoksen katolla. Laite mittaa jatkuvasti tunnin välein tunnin keräys jakson. Näytelinjana on 7 m pitkä teräspanputki (stainless steel 304), jonka ulkohalkaisija on ¼ tuuma. Näytelinja on lämmitetty vähintään 70 °C:seen koko matka TD:lle. Tällä estetään näytteen jääminen näyte linjaston reunamiin kiinni. Linjan lämmittäminen estää myös ilmankosteuden kertymisen ja jäätyämisen linjastoon. Ulkoilmaa pumpataan näyte linjan läpi apuvirtaus pumpulla n. 1 l/min. Tästä virtauksesta on T-liitin linkki TD:n air serverille, jonka oma pumppu pumppaa näytettä 30 ml/min laitteiston kylmäloukulle.

Kylmäloukussa on huomioitava se, että kyseisellä laitteella mitataan ulkoilmaa ja ilman kosteus ei saa siis päästä massaspektrometrille sillä se voisi vahingoittaa laitetta ja häiritä mittauksia. Siispä jos kylmäloukku on liian kylmä alkaa ilmankosteus kondensoitua tai jopa jäätyä kylmäloukkuun. Sen takia kylmäloukku on näissä mittauksessa pidetty 15–25 °C jolloin ilman kosteus ei jää adsorbenttiin vaan menee virtauksen mukana kylmäloukun läpi. Laitteen mukana on tullut Nafion-kuivain, jonka avulla kylmäloukku voitaisiin pitää jopa -30 °C:ssä ja saada näin haihtuvimmatkin yhdisteet jäämään loukkuun. Nafion-kuivaimen kuitenkin tiedetään poistavan myös monia tutkittavia yhdisteitä. Etenkin se häiritsee biogeenisiä hiilivetyjä.

Laitteiston kalibrointi ulkoilmamittauksia varten aloitetaan tekemällä haluttuja yhdisteitä sisältävä kantaliuos. Pieneen erleynmeyerin kaadetaan puhdasta metanolia noin puoliliseen. Erleynmeyer laitetaan vaa'alle ja nollataan vaaka. Pipetoidaan kaksi pisaraa jokaista haluttua yhdistettä. Jokaisen punnituksen jälkeen vaaka nollataan ja punnitustulokset otetaan ylös. Erleynmeyerin sisältö kaadetaan 500 ml mittapulloon ja loppu täytetään puhtaalla metanolilla. Tämä kantaliuos annetaan tasoittua yön yli ja aamulla voidaan tehdä halutut laimennokset.

Kun laimennokset ovat valmiita, puhdistetaan 5 Tenax-TA/Carbo-B putkea. Puhtaisiin putkiin injektoidaan kutakin laimennosta 5 µl siten, että injektio neulassa on ensin metanoli faasi mäntää vasten, ilmapatsas, 5 µl standardia ja ilmapatsas. Koko ruiskun sisältä injektoidaan 6.0 typpi kaasu virtaukseen, joka puhaltaa putken läpi n. 70 - 100 ml/min. Annetaan typpi kaasun puhaltaa 10 min putken läpi jolloin suurin osa metanolista haihtuu. Suuri määrä liuottimena käytettyä metanolia häiritsee analyysiä.

Kun standardiputket ovat valmiita, voidaan TD valmistaa putki-ajoja varten. Mikäli mas-saa ei ole tuunattu pitkään aikaan, on sekin hyvä suorittaa tässä vaiheessa.

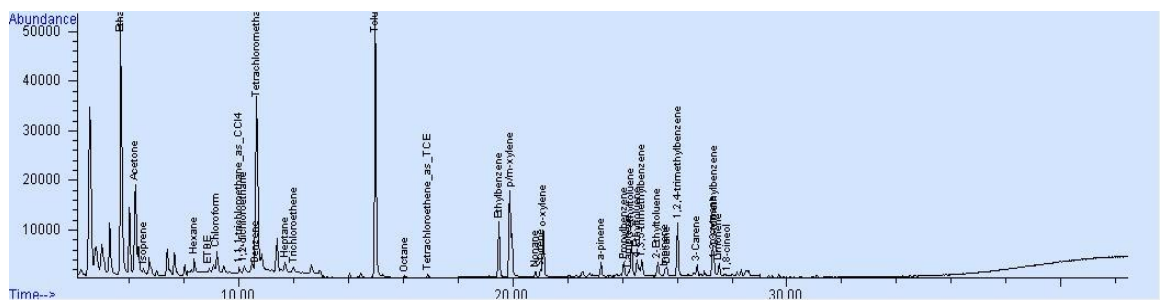
Kun standardit on ajettu, voidaan käynnistää itse ulkoilmamittaukset. Mittaus sarja koostuu standardikaasusta ja ulkoilmamittauksista. Sekvenssi on esitetty taulukossa 2. Standardikaasua ajetaan mittausten alussa ja ulkoilmanäytteiden välissä, jotta voidaan seurata massanvasteen laskeumaa. Myös osa yhdisteistä löytyy vain standardikaasusta jolloin ne pitää kalibroida sen avulla. Ulkoilmamittauksia tehtiin tunnin välein. Eli laite alkoi joka toinen tunti kerätä uutta näytettä.

Taulukko 2 TD:n näytteen otto sekvenssi ulkoilmamittauksissa

TD:n airsriverin näytteenotto sekvenssi ulkoilmamittauksissa			
Näyte	Keräysaika	Näytteen keräysvirtaus	Injektointien määrä
Standardikaasu	15 min	30 ml/min	2
Standardikaasu	30 min	30 ml/min	1
Standardikaasu	45 min	30 ml/min	1
Standardikaasu	60 min	30 ml/min	1
Ulkoilmanäyte	60 min	30 ml/min	50

Taulukossa 2 näkyvällä injektioon määrällä tarkoitetaan montako kertaa samanlainen näyte ajetaan peräkkäin. Tätä sekvenssi voidaan toistaa 3 - 4 kertaa, minkä jälkeen massa pitää tuunata uudestaan ja laite kalibroida. 15 min standardikaasu ajetaan kahdesti koska on huomattu, että ensimmäinen kaasustandardi kromatogrammi on yleensä virheellinen. Tämä johtuu luultavasti siitä, että linjasto ei täysin puhdistu sen lyhyessä huuhtelussa.

Koska normaalit ilmapitoisuudet ovat hyvin pieniä (osalla vain muutamia  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), pitää kromatogrammien jokainen piikki integroida tai vähintään tarkistaa manuaalisesti. Kuvassa 6 nähdään ilmamittauksen kromatogrammi.



Kuva 6 SIM-kromatogrammi

Kuvassa on ilmamittauksen SIM-ajon kromatogrammi. Kuvan kolme suurinta merkittyä piikkiä vasemmalta oikealle luettuna ovat etanoli, tetrakloorimetaani ja tolueeni.

Ilmapitoisuuksia laskiessa pitää ottaa huomioon keräysaika, keräyksen virtausnopeus ja nollatason suuruus. Nämä kaikki yhdistettynä saadaan alla oleva kaava.

$$C = \frac{F-B}{U*t} * 10^6$$

Jossa:

C = yhdisteen pitoisuus ilmassa (ng/m<sup>3</sup>)

F = yhdisteen määrä näytteessä (ng)

B = yhdisteen nollataso (ng)

U = näytteenotto virtausnopeus (ml/min)

t = keräysaika (min)

Kaavaan sijoittamalla arvot saadaan paljonko yhdistettä on ilmassa (yksikössä ng/m<sup>3</sup>).

Liitteenä 1 on ilmapitoisuuksien keskiarvoja erimittaus jaksoilta. Liitteenä 2 on yhdiste-kohtaisesti luoteltu mitä ioneja on käytetty niiden kvantitoitiin.



## 4 TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY

Seuraavassa osiossa on esiteltynä validointi-mittausten tuloksia ja niiden käsittelyä. Kaikki yhdisteet eivät ole kaikissa mittauksissa mukana johtuen erilaisista syistä. Pääsääntöisesti syynä on mittauksissa käytetty standardi. Jokaisessa osiossa on kuitenkin selvennetty, mitä standardeja siinä on käytetty.

### 4.1 Epävarmuus

Koska massavirtamittarille ei saatu epävarmuutta valmistajan tiedoista, käytettiin NIST:in (National Institute of Standards and Technology) antamaa yleistä massavirtamittarien epävarmuutta. NIST:in sivuilla mainitaan, että useimpien massavirtamittareiden epävarmuus on 1 %. Koska NIST:ia pidetään yleisesti luetettavana tahona, voidaan tätä heidän antamaa epävarmuutta hyödyntää laskennassa. Tämä 1 % vaikuttaa siis kaikkiin yhdisteisiin samalla tavalla.

Putki-standardilla kvantitaville yhdisteille epävarmuutta tuo lisää kalibrointi suorat ja itse kalibroitiliuoksen valmistus. Nämä otetaan huomioon laskennallisesti siten, että otettiin neljä standardi putki ajoa eri ajoilta ja katsottiin paljonko ne eroavat toisistaan. Eliikkä paljonko on vaihtelua eri kalibroitisuorien välillä. Tämä on yhdistekohtainen. Standardin valmistuksesta tulevaksi epävarmuudeksi käytettiin aikaisemmin määritelty 5,7 % joka koskee kaikkia putkistandardilla kvantitavia yhdisteitä.

Kaasustandardille syntyvää virhettä arvioitiin 15 mittauksen keskihajonnan ja valmistajan antamien epävarmuuksien avulla. Nämä molemmat olivat yhdistekohtaisia.

Jokaisen yhdisteen nollataso myös huomioitiin epävarmuudessa. Jokaisen yhdisteen nollatason keskihajonta muutettiin prosenteiksi laskemalla tietyn ajanjakson yhdisteen keskiarvo ja jakamalla nollatason keskihajonta tällä. Täten saadaan prosentteina, paljonko nollatason keskihajonta on keskivertaisesta pitoisuudesta. Ja tätä prosenttilukua voidaan taas hyödyntää laskennassa. Nollatason aiheuttamat epävarmuudet ovat yhdistekohtaisia. Tulokset ovat esitettynä taulukossa 3 ja 4.

Taulukko 3 Putki-standardin yhdistekohtainen kokonaisepävarmuus talvisin.

Putki-standardin epävarmuus			
Yhdiste	Epävarmuus	Yhdiste	Epävarmuus
Etanoli	30,14 %	a-pineeni	5,90 %
Kloroformi	5,93 %	Kamfeeni	5,85 %
1,1,1-tricloroetaani	5,79 %	b-pineeni	5,99 %
Tricloroeteeni	5,87 %	3-careeni	6,08 %
1,2-dicloroetaani	6,22 %	p-cymeeni	16,93 %
Tetraclorometaani	5,94 %	limoneeni	5,82 %
Tetracloroeteeni	6,49 %	1,8-cineoli	6,01 %
Heptaani	12,62 %	3-Etyylitolueeni	5,80 %
Heksaani	6,04 %	4-Etyylitolueeni	5,80 %
Oktaani	6,19 %	1,3,5-trimetyylibentseeni	21,89 %
Nonaani	6,10 %	2-Etyylitolueeni	5,90 %
Dekaani	5,86 %	1,2,4-trimetyylibentseeni	6,71 %
ETBE	5,89 %	1,2,3-trimetyylibentseeni	11,48 %
Propylbentseeni	5,96 %	longicycleeni	10,83 %
Bentseeni	6,78 %	isolongifoleneeni	7,73 %
Tolueeni	6,32 %	b-caryophyleeni	7,79 %
Etyylibentseeni	6,01 %	aromadendreeni	13,70 %
p/m-ksyleeni	6,00 %	a-humuleeni	8,84 %
Styreeni	6,31 %	alloaromadendreeni	10,40 %
o-ksyleeni	6,33 %		

Suurimmat epävarmuudet tulivat etanolille, 1,3,5-trimetyylibentseenille ja p-cymeenille. Etanolille epävarmuutta kasvattaa sen huono kalibrointi. 1,3,5- trimetyylibentseenille ja p-symeenille taas epävarmuutta kasvattaa nollataso. Koska yhdisteitä ilmenee normaalisti ilmassa hyvin pienissä pitoisuuksissa, on nollatason merkitys huomattavampi.

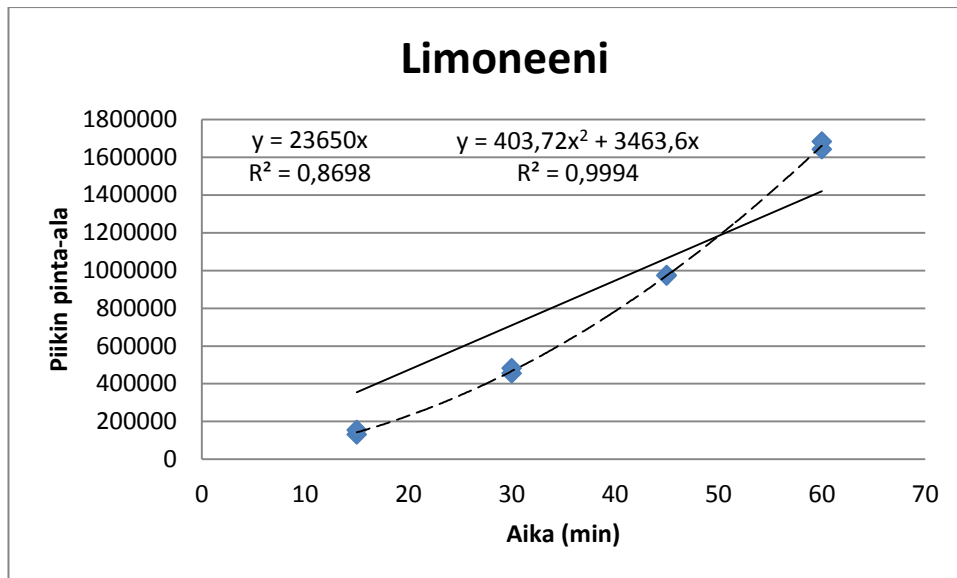
Taulukko 4 Kaasustandardien yhdistekohtainen kokonaisepävarmuus talvisin.

Kaasustandardien epävarmuudet			
NPL Terpeeni sekoitus tyyppi kaasussa.		NPL 30 hiilivedyn sekoitus tyyppi kaasussa.	
Yhdiste	Epävarmuus	Yhdiste	Epävarmuus
Asetoni	16,58 %	2,2,4-trimetyylipentaani	2,40 %
Isopreeni	4,44 %	Heptaani	11,46 %
Bentseeni	3,41 %	Heksaani	2,48 %
Tolueeni	4,17 %	2-Metyylipentaani	2,50 %
Etyylibentseeni	3,63 %	Isopreeni	2,63 %
p/m-ksyleeni	3,36 %	Oktaani	2,50 %
o-ksyleeni	4,41 %	Bentseeni	2,46 %
a-pineeni	6,01 %	Tolueeni	3,37 %
b-pineeni	6,79 %	Etyylibentseeni	2,62 %
3-careeni	7,56 %	p/m-ksyleeni	2,62 %
p-cymene	18,30 %	o-ksyleeni	3,36 %
limoneeni	8,03 %	1,3,5-trimetyylibentseeni	21,19 %
1,8-cineoli	8,08 %	1,2,4-trimetyylibentseeni	4,00 %
		1,2,3-trimetyylibentseeni	10,15 %

Kuten oletettiin, kaasustandardien epävarmuudet ovat pienempiä kuin putkistandardin. Standardikaasuilla suurimmat epävarmuudet tulivat 1,3,5-trimetyylibentseenille, p-cymenille ja asetonille. Asetonin epävarmuutta nosti kaasustandardin valmistuksen tuottama epävarmuus. 1,3,5-trimetyylibentseenille ja p-cymenille epävarmuutta kasvatti jälleen nollassa. Yhdisteille on tunnetusti eri keskivertopitoisuudet sekä talvella, että kesällä. Pitoisuustasot ovat antropogeenisille yhdisteille talvisin korkeammat jolloin nollassa vaikutus jää pienemmäksi. Biogeenisille yhdisteille tilanne oli päinvastainen.

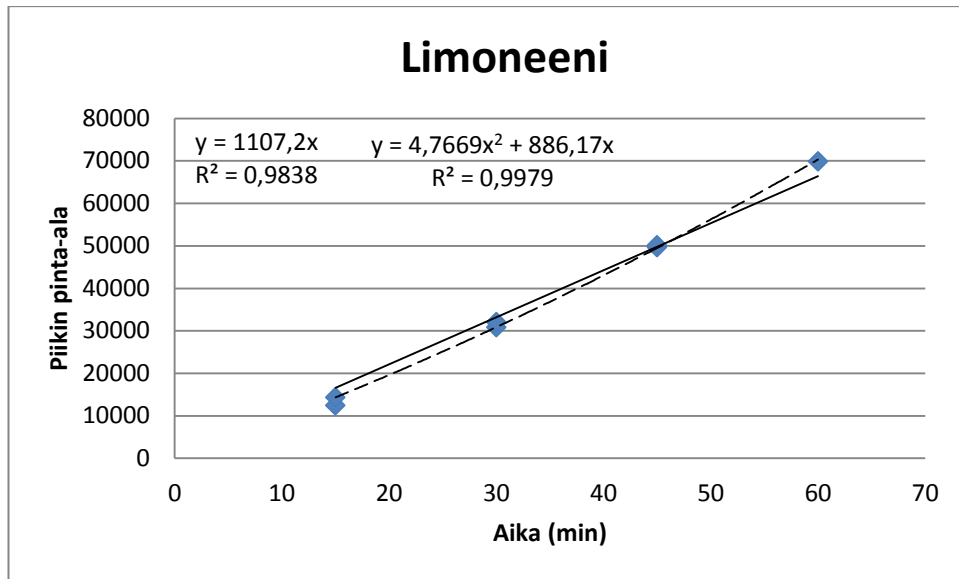
#### 4.2 Kylmäloukun desorptiovirtauksen vaikutus lineaarisuuteen

Kylmäloukun desorptiovirtauksella huomattiin olevan vaikutusta kalibroitisuorien lineaarisuuteen. Lineaarisuus muuttui huomattavasti kun desorptiovirtausta muutettiin, eli kun split kasvoi. Tästä esimerkkinä kuvat 7 ja 8, joissa näkyy vaikutus limoneenin lineaarisuuteen.



Kuva 7 Limoneenin lineaarisuus kun kylmäloukun desorptiovirtaus 10 ml/min

Kuvaajaan on sovitettu lineaarinen ja polynominen kuvaaja näitä vertailemalla huomataan selvästi suoran epälineaarisuus. Lineaarisuutta testattiin myös kun desorptiovirtaus oli 31 ml/min. Testissä huomattiin lineaarisuuden parantuneen mutta suora ei kuitenkaan ollut vielääkään täysin lineaarinen joten päätettiin vielä kokeilla kasvattaa desorptiovirtausta.



Kuva 8 Limoneenin lineaarisuus kun kylmäloukun desorbtio virtaus 51 ml/min

Vaikkakin polynomisella suoralla saavutetaan yhä parempi korrelaatiokerroin, on lineaarinen suora huomattavasti parantunut aiemmasta kuvasta. Splitin ollessa 50 on suora jo lähes lineaarinen. Desorptiovirtauksen kasvattaminen kuitenkin nostaa havaintoja määritysrajoja.

### 4.3 Desorptiotehokkuus kylmäloukusta

Desorbtio tehokkuus osoittautui testin perusteella oikein hyväksi. Ainoat yhdisteet joilla desorbtio ei ollut täydellinen, olivat bentseeni ja tolueeni. Nämä yhdisteet ovat myös sellaisia joille löytyy nollatasoa joten kyseessä on todennäköisesti vain kylmäloukun nollatasoa.

### 4.4 Kylmäloukun pitävyys

Kylmäloukun pitävyys todettiin oikein hyväksi. Parhaimmat saannot saatiin kun kylmäloukun lämpötila oli 15 °C (taulukko 5). Kylmäloukun lämpötilaa valittaessa ulkoilma mittauksia varten, on kuitenkin otettava huomioon ilman kosteus. Jos kylmäloukku on ilmaa viileämpi, alkaa sinne kertyä nestettä. Taulukossa 5 on esiteltynä saannot yhdistekohtaisesti putki standardista.

Taulukko 5 Putki standardin saannot huuhtelu testistä kylmäloukun ollessa 15°C

Putki standardi			
Yhdiste	Saanto	Yhdiste	Saanto
Etanoli	<b>229%</b>	p/m-ksyleeni	107%
Kloroformi	<b>122%</b>	Styreeni	109%
1,1,1-trikloroetaani	<b>134%</b>	o-ksyleeni	106%
Trikloroeteeni	<b>113%</b>	a-pineeni	107%
1,2-dikloroetaani	<b>111%</b>	Kamfeeni	108%
Tetraklorometaani	<b>118%</b>	b-pineeni	100%
Tetrakloroeteeni	109%	3-Kareeni	104%
Heptaani	107%	p-Symeeni	104%
Heksaani	<b>128%</b>	Limoneeni	102%
Oktaani	102%	1,8-cineoli	109%
Nonaani	102%	3-Etyylitolueeni	105%
Dekaani	107%	4-Etyylitolueeni	104%
ETBE	105%	1,3,5-trimetyylibentseeni	104%
Propylbentseeni	104%	2-Etyylitolueeni	104%
Bentseeni	107%	1,2,4-trimetyylibentseeni	104%
Tolueeni	<b>111%</b>	1,2,3-trimetyylibentseeni	104%
Etyylibentseeni	106%		

Testissä on laskettu yhdisteille saanto siten, että ensin ajettu standardi ilman typi kaasua huuhtelua olisi 100 %. Punaisella on merkitty kaikki joissa on yli 10 % pikkeama. Kuten taulukosta 5 nähdään halogenisoiduilla yhdisteille tuli lähes kaikille yli 10 % liian iso saanto- %. Mutta myös heksaanille ja tolueenillekin tuli liian suuret saannot. Näistä vain tolueenille löytyy nollassa joka voisi selittää liian ison saannon. Etanolilla oli kuitenkin kaikkein suurin virhe, saannoksi saatiin yli 200 %. Tässä testissä kylmäloukun lämpötila oli 15 °C. Taulukossa 6 on taas esiteltyä NPL-kaasutestin saannot.

Taulukko 6 NPL-standardin kaasun saannot huuhtelu testistä

NPL kaasun standardi			
Yhdiste	Saanto	Yhdiste	Saanto
Asetoni	96%	a-pineeni	94%
Isopreeni	96%	b-pineeni	110%
Bentseeni	99%	3-kareeni	100%
Tolueeni	98%	p-cymene	102%
Etyylibentseeni	93%	Limoneeni	105%
p/m-ksyleeni	95%	1,8-cineoli	91%
o-ksyleeni	92%		

Testin saannot ovat laskettu samalla tavalla kuin putkistandardeillakin. Ensimmäinen on ajettu normaalisti kaasun standardia 15 min keräys 30 ml/min ja tämän oletetaan olevan 100 %. Tässä testissä kylmäloukun lämpötila oli 25 °C, mutta silti kaikkien saannot jäivät 10 % virhemarginaalin sisälle. Myös tolueeni jolle oli saatu putkistandardeilla liian suuri saanto-%, jäi nyt 10 % virhemarginaalin sisälle.

#### 4.5 Nollatasot

Kuten oletettiin, kaikille yhdisteille ei löytynyt nollatasoa laitteistosta. Taulukossa 7 näkyy saadut pitoisuudet.

Taulukko 7 Nollatason pitoisuudet näytelinjastossa ja kylmäloukussa

	ng/m <sup>3</sup>	Näytelinjasto keskiarvo	Kylmäloukku keskiarvo
Etanoli		0.00	42.70
Asetoni		5.56	0.00
Tetrakloroeteeni		0.62	0.00
Heptaani		27.16	0.00
Bentseeni		37.65	18.65
Tolueeni		80.25	0.76
Etyylibentseeni		9.26	0.00
p/m-ksyleeni		16.05	0.00
Styreeni		0.00	0.48
o-ksyleeni		4.32	0.00
p-cymene		1.23	0.00
1,3,5-trimetyylibentseeni		17.90	0.00
1,2,4-trimetyylibentseeni		17.90	0.00
1,2,3-trimetyylibentseeni		22.84	0.00

Nollatasoa löytyi pääsääntöisesti aromaattisille yhdisteille. Bentseeniä ja tolueenia tulee luultavasti kylmäloukun hajoamistuotteena. Näytelinjastossa ilmeisesti linjaston seinämiin jää pieniä määriä yhdisteitä. Nollatasot vähennetään mitatuista pitoisuuksista.

#### 4.6 Määrittys- ja toteamisraja

Yhdisteille joille oli nollatasoa, saatiin määritettyä helposti LOD ja LOQ näiden nollatasojen hajontojen avulla. Toisille yhdisteille jouduttiin laskemaan signaali ja kohina piikkien korkeuksien avulla. Laskettiin paljonko yksi piikin korkeusyksikkö oli pitoisuuksina ja tällä laskettiin kohinan pitoisuus joka kerrottiin kolmella (LOD) ja kymmenellä (LOQ).

Split-virtauksella huomattiin olevan vaikutusta LOD- ja LOQ-arvoihin. Mitä suurempi split oli sitä suuremmat arvot määrittysrajoille ja toteamisrajoille saatiin (taulukko 8).

Taulukko 8 Split-virtauksen vaikutus määrittys ja toteamis rajaan

ng/m <sup>3</sup>	split n. 50 ml/min		split n. 30 ml/min		split n. 9 ml/min	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Trikloroeteeni	13,38	44,58	1,04	3,48	0,73	2,45
Heksaani	174,52	581,73	6,84	22,79	5,30	17,67

Taulukosta 8 nähdään kuinka LOD ja LOQ vaihtuvat split-virtauksen muuttuessa. Tämä johtuu siitä, että splitvirtauksen kasvaessa pienempi osa näytteestä itse detektorille.

Liitteessä 3 on taulukoituna suurimman osan yhdisteistä LOD ja LOQ, kun split-virtaus on 50 ml/min. Kaikille yhdisteille näitä ei ole laskettu, koska kaikki yhdisteet eivät ole olleet jokaisessa testissä mukana.

#### 4.7 Toistuvuus

Kahta standardi kaasua mitattiin peräkkäin viisitoista näytettä, eli yhteensä kolmekymmentä mittausta suoritettiin ja näistä laskettiin hajonnat yhdistekohtaisesti (taulukko 9).



Taulukko 9 Kahden standardi-kaasun 15 näytteen yhdistekohtaiset hajonnat

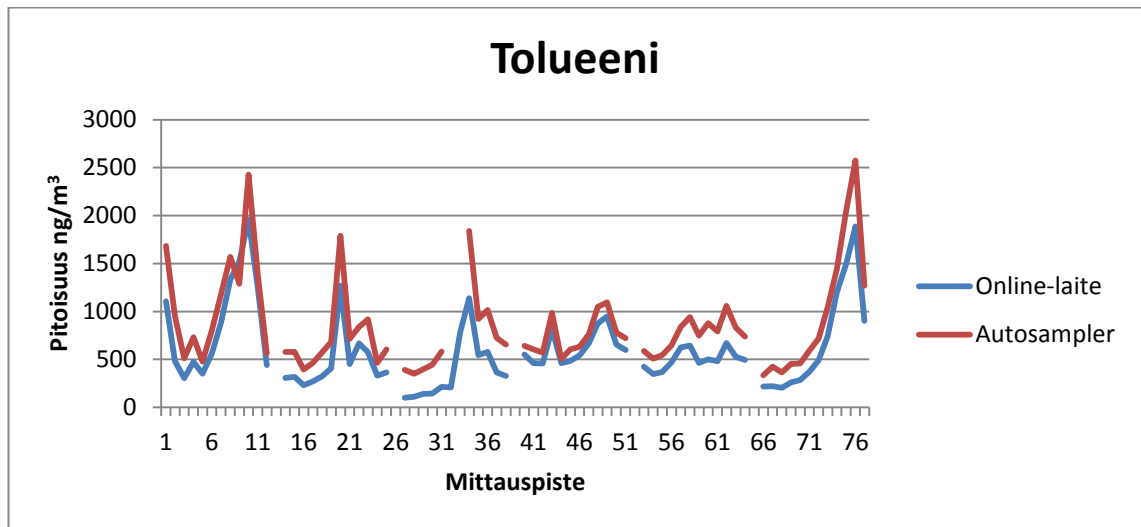
NPL 30 hiilivedyn sekoitus tyyppi kaasussa		NPL Terpeeni sekoitus tyyppi kaasussa	
Yhdiste	Näytteiden hajonta	Yhdiste	Näytteiden hajonta
2,2,4-trimetyylipentaani	0.86%	Isopreeni	3.09%
Heptaani	0.98%	Bentseeni	1.01%
Heksaani	1.04%	Tolueeni	1.09%
2-Metyylipentaani	1.09%	Etyylibentseeni	1.57%
Isopreeni	1.37%	p/m-ksyleeni	1.01%
Oktaani	1.07%	o-ksyleeni	2.12%
Bentseeni	0.94%	a-pineeni	3.11%
Tolueeni	0.84%	b-pineeni	4.54%
Etyylibentseeni	0.79%	3-Careeni	5.47%
p/m-ksyleeni	0.89%	p-cymeneeni	7.55%
o-ksyleeni	0.95%	Limoneeni	6.22%
1,3,5-trimetyylibentseeni	1.00%	1,8-cineoli	6.20%
1,2,4-trimetyylibentseeni	1.07%	Asetoni	6.83%
1,2,3-trimetyylibentseeni	1.25%	Camphori	10.87%
		Myrseeni	4.87%

Kuten taulukosta nähdään, hajonnat jäivät kohtalaisen pieniksi. Ainut yhdiste joka ylitti kymmenen prosentin hajonnan, oli kamfori. Kamfori on biogeeninen molekyyli jonka epäiltiin jäävän kiinnilinjastoon heikomman haihtumiskykynsä takia. Näin ei kuitenkaan välttämättä ollut. Terpeeni seoskaasulle tuli muutenkin suuremmat hajonnat. Tämä saattaa johtua siitä, että terpeeni kaasuseos ajettiin ensin eli lähempänä massan tuunausta. Näin ollen massa olisi saattanut saada lisää aikaa tasaantua ennen toisen NPL standardi-kaasu sarjan ajoa. Tämä selittäisi miksi toisen kaasun tuloksista saatiin paremmin toistettavia.

#### 4.8 Menetelmien vertailu

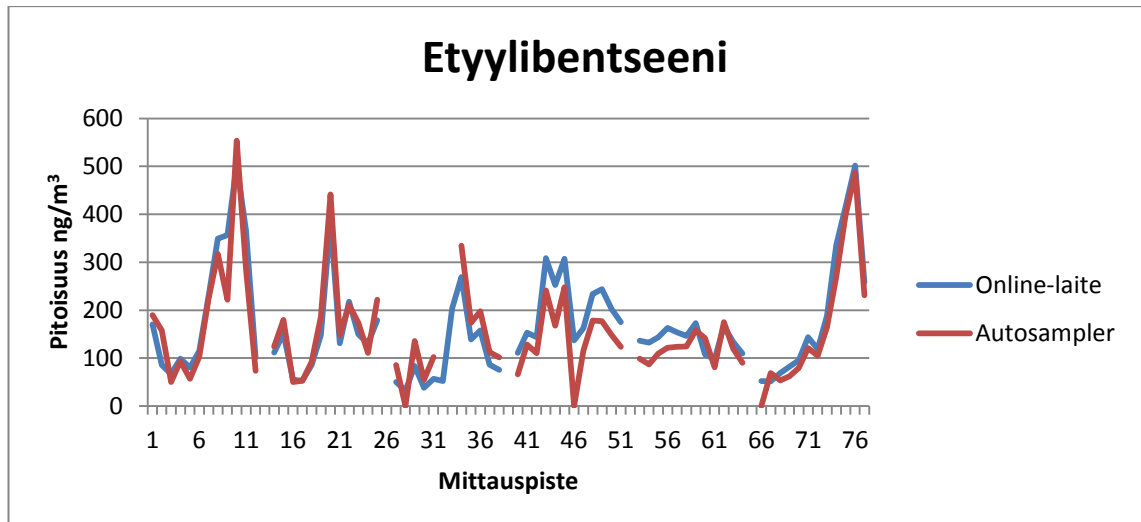
Menetelmien vertailussa ei saatu identtisiä tuloksia, mikä oli jo odotettavissa heti alusta lähtien. Täysin identtisten näytteiden keräys analysointimenetelmiä varten on jo mahdottomuus ja analyysitkaan eivät ole aina täysin toistettavia. Kesäisin myös ilmanpitoisuudet ovat hyvin pieniä, mikä sekin hankaloittaa menetelmien luotettavaa vertailua, sillä epävarmuudet kasvavat lähellä määrittäysrajoja. Molemmat menetelmät kuitenkin

noudattivat samanlaista vuorokausi rytmiä, mutta varmuutta siitä, kumpi menetelmä olisi totuudenmukaisempi, ei ollut (kuva 3).



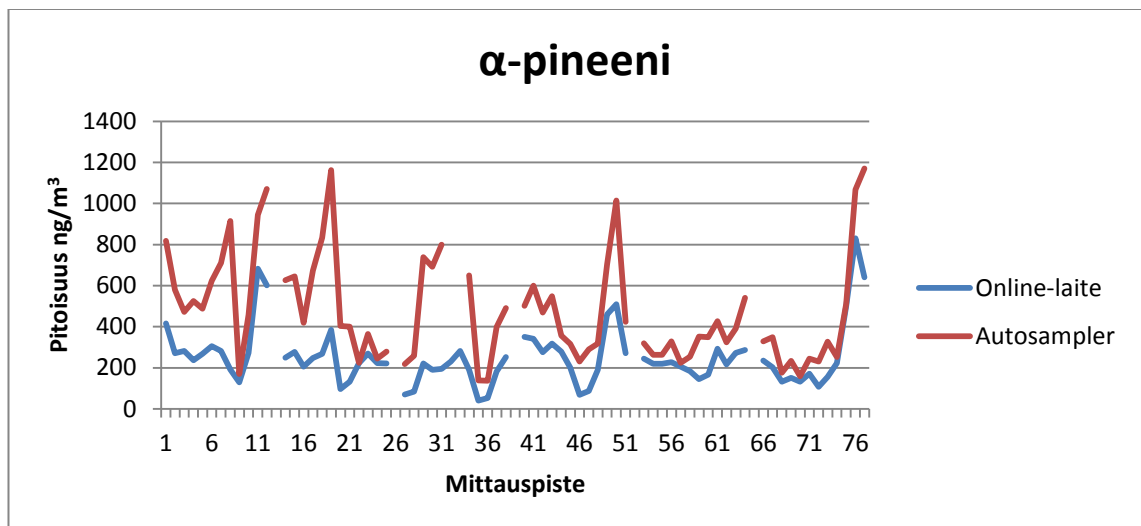
Kuva 9 Tolueenin vertailu online-laitteella ja Automaattisella näytteenkeräimellä

Kuvassa 9 tolueenin pitoisuus on esitetty ajan funktiona. Sininen viiva on online-laitteiston tulokset ja punainen automaatti näytteenkeräimen näyteputkiin keräämä pitoisuus. Automaatti näytteenkeräintä on käytetty kuudessa vuorokauden pituisessa mittausjaksossa, jolloin on pumpattu näyteputkiin joka toinen tunti, tunti ilmaa. Tähän rinnalle on otettu lähimmät online-laitteen mittaamat pisteet. Tästä johtuu katkot kuvajasssa. Myös yksi näyte putki oli kontaminoitunut joten se on poistettu punaiselta suoralta. Kuten kuvasta nähdään molemmat menetelmät seuraavat samanlaista rytmiä. Automaattisella näytteenkeräimellä on suuremmat pitoisuudet tolueenille mutta ei kaikille yhdisteille. Joillain yhdisteillä, kuten esimerkiksi etyylibentseenillä (kuva 10), olivat erot menetelmien välillä hyvin pieniä.



Kuva 10 Etyylibentseenin vertailu online-laiteella ja Automaattisella näytteenkeräimellä

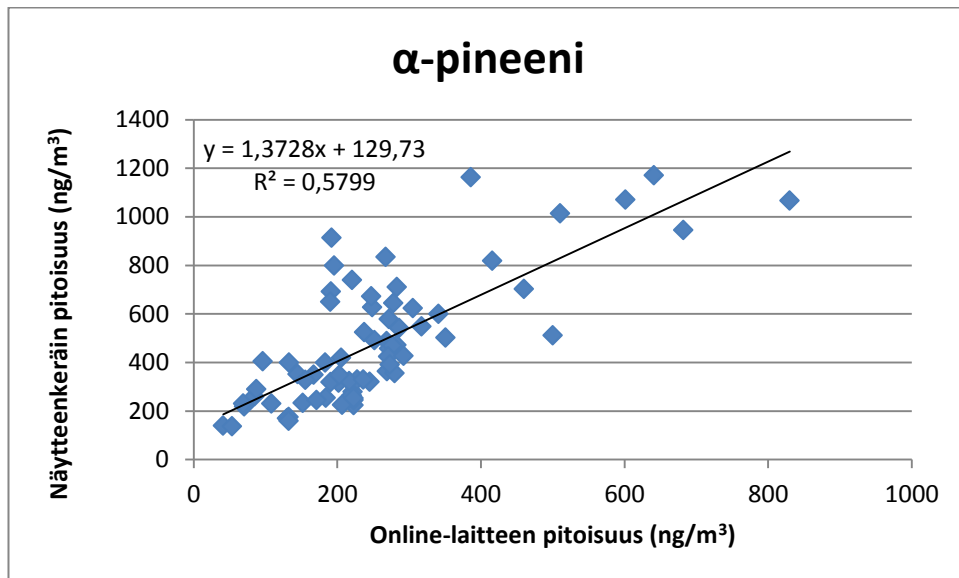
Jälleen molemmat menetelmät seuraavat lähes samanlaista vuorokausi rytmiä. Tällä kertaa online-mittalaitteisto antaa suuremmat pitoisuudet, mutta kuitenkin hyvin pienellä erolla. Jotkin yhdisteet erosivat toisistaan huomattavasti, näistä esimerkkinä  $\alpha$ -pineeni (kuva 11). Biogeenisten yhdisteiden tiedetään isomerisoituvan herkästi toisiksi kylmillä teräspinnoilla. Joskus on havaittu mm. b-pineenin isomerisoituvan ja muodostavam a-pineeniä ja kamfeenia. Tämä on saattanut kasvattaa a-pineenin pitoisuuksia automaattikeräimellä, jossa näyte kulkee teräspintaisen sadesuoja kautta.



Kuva 11  $\alpha$ -pineenin vertailu online-laiteella ja Automaattisella näytteenkeräimellä

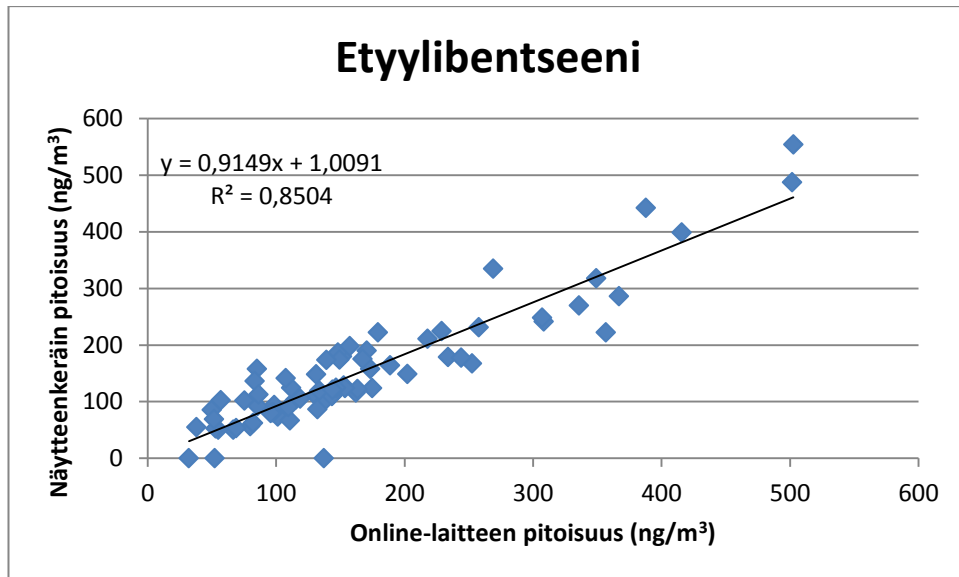
Vaikkakin kuvan 11 suorista on havaittavissa samanlaisuutta, on ero kuitenkin mittauspisteiden pitoisuuksilla kohtalaisen suuri. Automaattisella näytteenkeräimellä kerätyt näytteet näyttäisivät reagoivan rajummin pitoisuuden vaihteluihin. Pitoisuseroja ha-

vainnoimaan on piirretty kuva 12 jossa automaattikeräimen saamat pitoisuudet on esitetty online-laitteen saamien pitoisuuksien funktiona.



Kuva 12 α-pineenin pitoisuudet menetelmien vertailussa

Kuten kuvasta nähdään, pisteille piirretyn suoran korrelaatiokerroin ei ole hyvä. Suoran korrelaatiokerroin kuvastaa tulosten erojen rinnakkaisuutta. Mitä parempi korrelaatiokerroin sitä tasaisempi on virhe ja sitä paremmin tulokset ovat toisiinsa verrattavissa. Mitä lähempänä kulmakerroin taas on yhtä sitä pienempi menetelmien ero on. Kuitenkin jos korrelaatiokerroin on huono ja kulmakerroin olisi yksi, ei se tarkoittaisi, että menetelmät tuottaisivat täysin samoja tuloksia. Täysin identtiset tulokset tuottaisivat siis suoran jonka kulmakerroin ja korrelaatiokerroin olisivat molemmat yksi. Vertailuksi kuva 13, jossa etyylibensiinille on piirretty samanlainen kuvaaja.



Kuva 13 Etylibentseenin pitoisuudet menetelmien vertailussa

Etylibentseenin kuvaajan kulmakerroin alkaa olla lähellä yhtä ja korrelaatiokerroinkin on kohtalainen. Korrelaatiota huonontaa kolme pistettä jotka koskettavat x-akselia. Nämä pisteet ovat sellaisia jossa näytteenkeräimellä saatiin alle määritysrajan.

Tuloksista voidaan päätellä, että laite onnistuneesti havaitsee yhdisteiden ilmapitoisuuksien muutokset, mutta koska vertailu menetelmäkään luotettavuutta ei ole arvioitu kaikille yhdisteille, ei voida täydellä varmuudella kertoa tulosten oikeellisuudesta.

#### 4.9 Gain-faktorin vaikutus vasteisiin, lineaarisuuteen ja s/n-suhteisiin

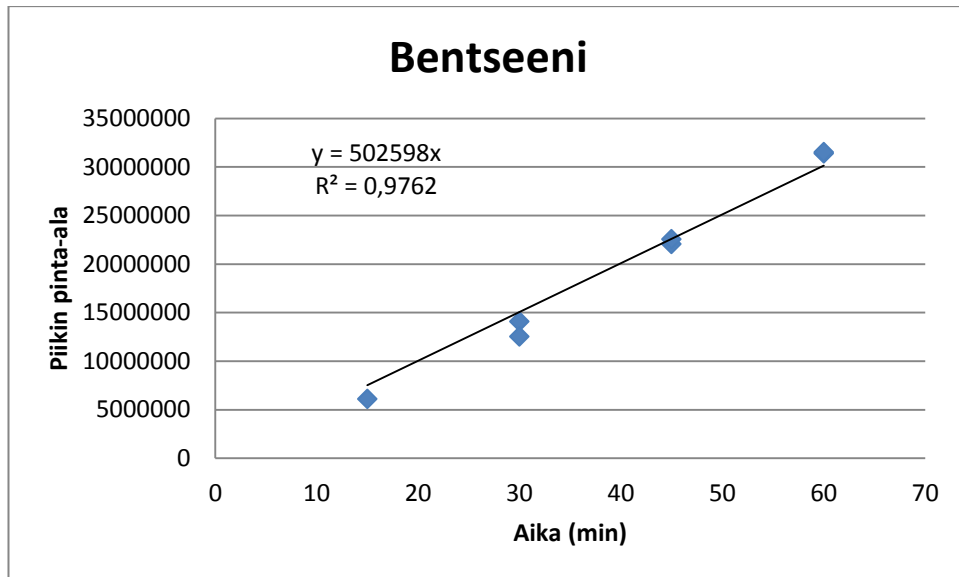
Gainia kasvattamalla näytteen signaalin vaste oletetusti kasvoi mutta myös kohina kasvoi. Signaali-kohina suhde ei siis välttämättä parantunut. Suurimmassa osalla yhdisteistä signaali-kohina suhde huononi. Testissä ei kuitenkaan ollut mukana kaikkia mitattavia yhdisteitä, sillä testissä käytetty standardikaasu ei sisältänyt kaikkia yhdisteitä. S/N-suhde määritettiin kahdesti kun gain oli 10 ja kahdesti kun se oli 1. Tämä on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10 Gainin vaikutus S/N-suhteeseen

	Testi 1		Testi 2	
	Gain 10	Gain 1	Gain 10	Gain 1
Isopreeni	3 352	2 698	916	1 063
Bentseeni	6 976	11 516	3 494	4 148
Tolueeni	14 583	17 293	3 790	3 161
Etyylibentseeni	10 122	19 987	3 614	2 461
p/m-ksyleeni	13 633	25 983	3 472	2 067
o-ksyleeni	7 747	15 498	1 955	1 728
a-pineeni	10 700	15 857	2 635	3 896
b-pineeni	2 772	6 706	1 775	2 731
3-Careeni	14 341	17 259	2 905	1 588
p-cymeeni	27 724	34 220	1 853	2 246
Limoneeni	12 624	20 098	236	972
1,8-cineoli	3 891	7 786	102	986

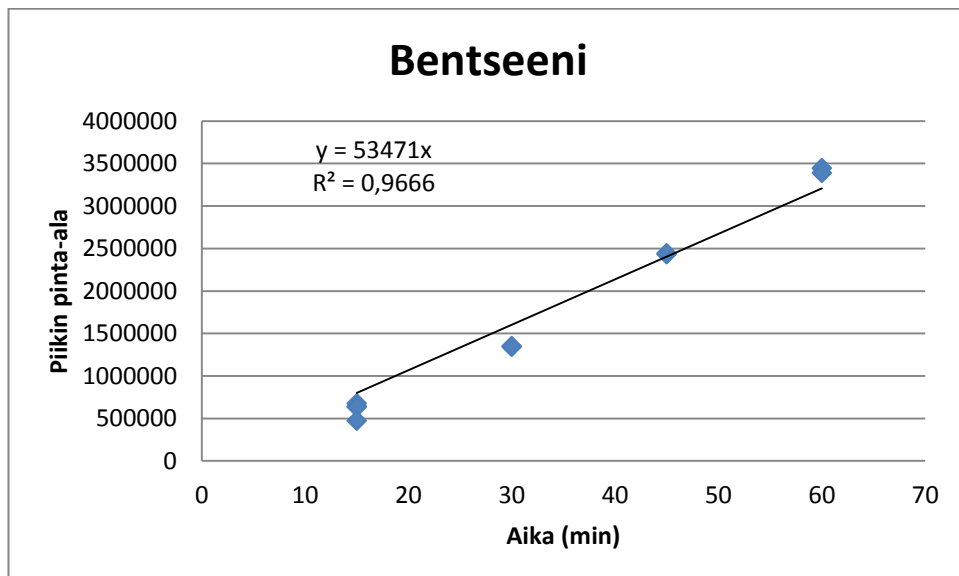
Kuten taulukosta nähdään, ensimmäisessä testissä vain isopreenillä s/n-suhde on parempi kun gain on isompi. Toisessa testissä tulokset ovat hieman ristiriidassa ensimmäisen testin tulosten kanssa. Kuitenkin jälkimmäisessäkin testissä seitsemällä kahdestatoista yhdisteestä, suhde on parempi pienemmällä gainillä. Tästä voisi päätellä, että gain olisi hyvä yhtenä sillä se rasittaisi vähemmän elektroninmonistinta ja signaali-kohina-suhde olisi parempi. Tuloksiin vaikuttaa kuitenkin se, että testi 1 ja testi 2 tehtiin eri keräysajoilla ja gain 10 ja gain 1 mittaukset eri tuunauksella. Vaikutus jää kuitenkin oletettavasti hyvin pieneksi.

Lineaarisuuteen gain-parametrin muuttamisella ei ollut huomattavaa vaikutusta. Tästä esimerkkinä ovat kuvat 14 ja 15.



Kuva 14 Bentseenin lineaarisuus kun gain on 10

Kuvassa on bentseenin piikkien pinta-ala keräysajan funktiona. Kuvasta nähdään että suora ei ole täysin lineaarinen.



Kuva 15 Bentseenin lineaarisuus kun gain on 1

Kuvista nähdään, että gainin muuttaminen ei vaikuta huomattavasti lineaarisuuteen. Suorat ovat lähes samanlaiset korrelaatiokertoimiltaan. Kuitenkin kulmakertoimet ovat huomattavasti erilaiset. Gainin kasvaessa piikin pinta-alat suurenevät ja noin kymmenkertaistuvat. Tämä taas vaikuttaa kulmakertoimeen, joka sekkin on noin kymmenkertainen.

#### 4.10 Injektointitesti

Koska injektointitestissä käytetyn neulan tarkkaa halkaisijaa ei tiedetty, ei pystytty määrittämään tarkkaa määrää, joka injektointiin testilinjastoon. Tämän takia tulokset suhteutettiin o-ksyleenin mukaan, jonka saannon oletettiin olevan 100 %. Tulokset on taulukoituna taulukossa 11 yhdistekohtaisesti.

Taulukko 11 Injektointitestin saantoprosentti

Yhdiste	Keskiarvo	Yhdiste	Keskiarvo
Etanoli	<b>310 %</b>	Campeeni	93 %
Kloroformi	84 %	b-pineeni	92 %
Tricloroeteeni	105 %	3-Careeni	92 %
1,2-dicloroetaani	93 %	p-cymeeni	90 %
Tetraclorometaani	88 %	Limoneeni	91 %
Heptaani	102 %	1,8-cineoli	102 %
Heksaani	102 %	3-Etyylitolueeni	97 %
Oktaani	99 %	4-Etyylitolueeni	99 %
Nonaani	88 %	1,3,5-trimetyylibentseeni	96 %
Dekaani	86 %	2-Etyylitolueeni	91 %
ETBE	115 %	1,2,4-trimetyylibentseeni	91 %
Propyylibentseeni	104 %	1,2,3-trimetyylibentseeni	88 %
Bentseeni	94 %	longicycleeni	104 %
Tolueneeni	<b>126 %</b>	isolongifoleeni	105 %
Etyylibentseeni	117 %	b-caryophylleeni	93 %
p/m-ksyleeni	<b>141 %</b>	aromadendreeni	90 %
Styreeni	94 %	a-humuleeni	83 %
o-ksyleeni	100 %	alloaromadendreeni	81 %
a-pineeni	105 %		

Taulukkoon on merkitty punaisella yli 20 % heitot. Etanolin virheellinen saanto johtuu sen huonoista kalibroituisuorista. Suorien virheellisyys mitä luultavimmin johtuu etanolin huonosta pysyvyydestä kalibroinnissa käytetyissä putkissa. P/m-ksyleenille ja tolueneenille on taas nollassa joka luultavimmin selittää niiden suuret saannot.



#### 4.11 Kaasustandardi verrattuna putkistandardiin

Tuloksia kerättiin testiä varten ilmamittausten välissä ajetuista standardikaasuajoista (taulukko 12). Taulukkoon merkittiin punaisella kaikki yli 30 % poikkeavat saantotulokset. Oletettavasti yli 30 % heitto saannossa ei ole enää selitettävissä huonolla kalibrointisuoralla vaan kyseessä täytyy olla jo jokin muu syy.

Table 12 Kaasu-standardin saanto prosentit putki-kalibroinnilla

Mittaus-päivämäärä:	Laskennallinen saanto-%					Keski-arvo
	10.02.2011	25.02.2011	24.03.2011	08.04.2011	21.04.2011	
2,2,4-trimetyylibentseeni	100 %	99 %	118 %	101 %	100 %	104 %
Heptaani	100 %	110 %	114 %	103 %	85 %	102 %
Heksaani	100 %	100 %	118 %	101 %	81 %	100 %
2-Metyylibentseeni	100 %	100 %	117 %	101 %	100 %	104 %
Isopreeni	100 %	100 %	108 %	102 %	100 %	102 %
Oktaani	100 %	100 %	118 %	100 %	65 %	97 %
Bentseeni	92 %	113 %	101 %	118 %	95 %	104 %
Tolueeni	96 %	113 %	115 %	124 %	105 %	110 %
Etyylibentseeni	94 %	110 %	113 %	119 %	104 %	108 %
p/m-ksyleeni	95 %	111 %	99 %	98 %	96 %	100 %
o-ksyleeni	83 %	95 %	93 %	97 %	63 %	86 %
1,3,5-trimetyylibentseeni	77 %	99 %	63 %	71 %	62 %	74 %
1,2,4-trimetyylibentseeni	71 %	79 %	71 %	78 %	57 %	71 %
1,2,3-trimetyylibentseeni	69 %	91 %	53 %	60 %	52 %	65 %

Kuten taulukosta 12 nähdään, muille paitsi trimetyyli-bentseeneille saatiin oikein hyvät saannot. Koska kaasustandardia pidetään oikeellisempänä sen näytteen samankaltaisuuden johdosta, voidaan tulosten perusteella putki-standardeilla kalibrointia pitää onnistuneena ja toimivana kalibrointimenetelmänä.

## 5 PÄÄTELMÄT JA YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli tarkastaa kyseisen TD-GC-MS-laitteiston sopivuus VOC-mittauksiin. Tämä tehtiin useiden erilaisten testien avulla. Näistä tärkeimmät tulevia tutkimuksia varten olivat epävarmuuden, toistuvuuden, nollatasojen, määritys- ja toteamisrajojen määrittäminen. Myös laitteiston epälineaarisuutta ja muita ominaisuuksia tutkittiin. Kaikki yhdisteet eivät olleet kaikissa testeissä mukana. Kuitenkin onnistuttiin tekemään hyvin kattava kartoitus laitteiston toiminnasta, minkä takia opinnäytetyötä voidaan pitää onnistuneena.

Koska laite oli lähinnä suunniteltu käytettäväksi tutkimuksissa, ei validoinnin tarvinnut olla täydellinen. Kuitenkin oli tärkeää tietää, mihin laite kykeni. Laitteen toistuvuus todettiin hyväksi ja tältä osin laite oli siis toimiva. Taulukkoon 13 on listattu yhdistekohtaisesti epävarmuus, nollassa sekä määritys- ja toteamisraja desorptiovirtauksen ollessa 50 ml/min.

Taulukko 13 Yhdistekohtaiset tulokset. \*merkittyjen yhdisteiden epävarmuus on annettu kesäaikaan koska talvella niitä ei ole mitattu.

Yhdiste (ng/m <sup>3</sup> ):	LOD	LOQ	Nollataso	Epävarmuus (± ng/m <sup>3</sup> )
<b>Etanoli *</b>	162	541	42,7	794,9
<b>Asetoni*</b>	-	-	5,6	1089,7
<b>Kloroformi</b>	17	56	0,0	6,9
<b>1,1,1-trikloroetaani</b>	11	37	0,0	3,0
<b>trikloroeteeni</b>	12	41	0,0	2,8
<b>1,2-dikloroetaani</b>	9	29	0,0	5,6
<b>Tetraklorometaani</b>	11	38	0,0	37,7
<b>Tetrakloroeteeni</b>	6	19	0,6	4,1
<b>2,2,4-trimetyylipentaani</b>	-	-	-	7,4
<b>Heptaani</b>	84	280	27,2	31,6
<b>Heksaani</b>	95	317	0,0	21,7
<b>2-Metyylipentaani</b>	-	-	-	11,5
<b>Isopreeni</b>	-	-	-	1,0
<b>Oktaani</b>	75	249	0,0	7,5
<b>Nonaani *</b>	30	99	0,0	5,1
<b>Dekaani *</b>	25	83	0,0	7,1
<b>ETBE</b>	17	55	0,0	5,9
<b>Propyylibentseeni</b>	14	48	0,0	2,8
<b>Bentseeni</b>	22	73	56,3	95,9
<b>Toluenei</b>	88	294	81,0	78,8
<b>Etylibentseeni</b>	8	28	9,3	16,6
<b>p/m-ksyleeni</b>	21	71	16,0	45,5
<b>Styreeni</b>	0	1	0,5	3,4
<b>o-ksyleeni</b>	20	67	4,3	18,2
<b>a-pinene</b>	24	79	0,0	3,9
<b>Campheeni</b>	53	177	0,0	0,7
<b>b-pineeni</b>	54	179	0,0	1,3
<b>3-Careeni</b>	64	214	0,0	1,2
<b>p-cymeeni</b>	7	24	1,2	2,6
<b>Limoneeni</b>	75	248	0,0	2,6
<b>1,8-cineoli</b>	88	295	0,0	0,4
<b>3-etyylitolueeni</b>	20	68	0,0	6,5
<b>4-Etyylitolueeni</b>	68	226	0,0	3,3
<b>1,3,5-trimetyylibentseeni</b>	32	107	17,9	11,1
<b>2-Etyylitolueeni</b>	28	93	0,0	2,9
<b>1,2,4-trimetyylibentseeni</b>	18	61	17,9	12,8
<b>1,2,3-trimetyylibentseeni</b>	13	43	22,8	5,1

Taulukossa 13 on esiteltyä tärkeimmät tulokset mittausten kannalta. Jokaiselle yhdisteelle ei kuitenkaan ollut määritelty kaikkia määreitä. Koska bentseeni on ainut, jolle on määrätty Euroopan unionissa raja-arvo, on sille helpoin löytää vertailumateriaalia mää-

ritysrajoihin. Standardissa SFS-EN 14662-3 mainitaan viisi tekniikkaa. Yhdelle näistä annetaan kaksi määritysrajaa, muille vain yksi. Määritysrajat vaihtelevat 20 - 360 ng/m<sup>3</sup>. [8] Näistä tämä laitteisto pystyy kaikkiin paitsi pienimpään 20 ng/m<sup>3</sup>. Nämä ovat kuitenkin PID- ja FID-tekniikoita. Heidi Hellénin vuonna 2000 tehdyssä erikoistyöselostuksessa, kerrotaan jatkuvatoimisen TD-GC-MS-laitteiston bentseenin määritysrajaksi 182 ng/m<sup>3</sup>. [7] Tähän verrattuna tämä laitteisto pystyy määrittämään yli 100 ng/m<sup>3</sup> pienemmän pitoisuuden. Erikoistyöselostuksessa puhutaan myös putkikeräysmittauksista, jolloin määritysraja olisi parhaimmillaan 46 ng/m<sup>3</sup>. Tämä on kuitenkin kahden viikon passiivisesti kerätty näyte. Tällä laitteistolla pystytään kuitenkin määrittämään maksimissaan vähän yli tunnin välein ilmapitoisuus. Lisäksi käyttämällä pienempää desorptiovirtausta määritysrajat saadaan pienemmiksi kalibroinnin lineaarisuuden kustannuksella. Taulukossa 14 [9] on vertailtu muita yhdisteitä.

Taulukko 14 Laitteiston määritysrajoja vertailtuna muihin tekniikoihin

ng/m <sup>3</sup>	Passiivi	Pumpattu	Jatkuvatoiminen
<b>Bentseeni</b>	122	54	73
<b>Tolueeni</b>	146	70	294
<b>Etyylibentseeni</b>	49	43	28
<b>p/m-ksyleeni</b>	114	60	71
<b>o-ksyleeni</b>	45	23	67
<b>Styreeni</b>	18	11	1
<b>Propyylibentseeni</b>	22	9	48
<b>2-Etyylitolueeni</b>	26	8	93
<b>3-etyylitolueeni</b>	47	16	68
<b>4-Etyylitolueeni</b>	23	7	226
<b>1,3,5-trimetyylibentseeni</b>	23	7	107
<b>1,2,4-trimetyylibentseeni</b>	127	30	61
<b>1,2,3-trimetyylibentseeni</b>	39	10	43

Taulukossa 14 on vertailtuna kyseisen laitteiston määritysrajoja kahteen erilaiseen putkeenkeräysmetodiin. Vain 4-etyylitolueenin, 1,3,5-trimetyylibentseenin ja tolueenin kohdalla laite suoriutuu huonosti. Etyylibentseenin ja styreenin kohdalla laite suoriutuu loistavasti muihin tekniikoihin verrattuna ja muiden kohdalla kohtalaisesti.

Epälineaarisuudelle ei löydetty mikäänlaista selitystä. Laitteen valmistajallakaan ei ollut antaa selitystä, miksi suorat eivät olleet lineaarisia. Gain-faktorin ja kylmäloukun desorptiovirtauksen vaikutuksia lineaarisuuteen tutkittiin. Huomattiin, että desorptiovirtauksen kasvaessa suorista saatiin lineaarisempia. Kuitenkin desorptiovirtausta kasvatamalla split-virtaus kasvaa myös. Tämä tarkoittaa sitä, että pienempi osa näytteestä menee itse detektorille. Tämä tuottaa ongelmia normaali ilmamittauksissa, joissa piikit ovat jo muutenkin hyvin pieniä. Siispä tätä ei voitu hyödyntää ilmamittauksissa. Epälineaarisuus ei sinänsä haittaa, on vain käytettävä useamman pisteen kalibrointia ja on entistä tärkeämpää, että näytepitoisuudet mahtuvat kalibrointisuoralle. Käytössä on nyt toisen asteen yhtälö normaalin suoranyhtälön sijasta. Gain faktorilla ei huomattu olevan huomattavaa vaikutusta lineaarisuuteen.

Gain-faktorin vaikutusta tutkittiin myös signaali kohina-suhteeseen. Gainia nostamalla ei ollut niin suurta positiivista vaikutusta signaali-kohinasuhteeseen, että se olisi kannattanut. Gainia nostettaessa signaalin piikki kasvoi, mutta niin kasvoi myös kohinan korkeus. Koska gainin nosto rasittaa elektronimonistinta päätettiin, että sen nosto ei kannata.

Saantokokeissa ei huomattu mitään suuria virheitä. Tolueenilla tuli lähes koko ajan liian suuria saantoja. Tolueenille oli suuri nollataso joka saattaa osittain selittää tämän. Etanolilla oli myös liian suuria tuloksia. Tällekin ei löydetty varmaa selitystä. Epäiltiin kuitenkin etanolin pysyvän huonosti näyteputkissa, mikä selittäisi suuret erot kalibroinneissakin. Laitteistoon ei kuitenkaan huomattu jäävän merkittäviä määriä yhdisteitä joten laitteisto olisi tältä osin sopiva käytettäväksi VOC-mittauksissa.

Laitetta vertailtiin toiseen automaattikeräinlaitteistoon. Kuitenkin toisin kuin tässä laitteistossa vertailulaitteessa näytteet kerättiin putkiin ja ajettiin vasta myöhemmin laboratoriossa. Vertailu oli muutenkin ongelmallista koska se tehtiin kesällä, jolloin pitoisuudet ovat pieniä. Pienet pitoisuudet taas aiheuttavat epävarmuuden kasvua joka hankaloittaa jo muutenkin vaikeaa toimenpidettä, sillä täysin samanlaisia näytteitä ei pystytä keräämään. Ideaali tilanne olisi testata laitteilla ostettuja standardiputkia, joissa on tunnettu pitoisuus. Tällä pystyttäisiin takaamaan samanlaisten näytteiden saanti. Menetelmävertailussa pitoisuudet eivät täsmänneet siis täydellisesti, kuitenkin todettiin molemmilla menetelmillä samanlainen vuorokausirytmä. Tuloksista voidaan siis päätellä, että laite onnistuneesti havaitsee yhdisteiden ilmapitoisuuksien muutokset, mutta koska vertailumenetelmäkään luotettavuutta ei täysin tunneta, ei voida täydellä varmuudella kertoa tulosten oikeellisuudesta.

Vaikka laitteistoa ei saatu testattua täydellisesti, päästiin silti työntavoitteisiin ja laite todettiin tarkoitukseen sopivaksi ja toimivaksi.

## LÄHTEET

- [1] Hellén H. 2006, Source and concentrations of volatile organic compounds in urban air (VOCs), PhD. Thesis, Finnish Meteorological Institute Contributions 56
- [2] U.S. EPA, 2005a; EU, 2000
- [3] Saatavissa:  
<http://www.kryotherm.ru/index.phtml?tid=86>  
Viitattu: 30.03.2012
- [4] Markes international, 2009, QUI-1057 UNITY 2 operator's manual Version 1.2.
- [5] Terry L. Sheehan, Ph.D. GC/MS Senior Product Manager/Agilent, Useful GC/MS Sensitivity for Improved Environmental Analyses Saatavissa:  
<http://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/Useful%20GCMS%20Sensitivity%20for%20Environmental%20Analyses.pdf>  
Viitattu 30.03.2012
- [6] Prest H., Foote J., Kernan J., Peterson D., Agilent, Enhancements to Gain Normalized Instrument Tuning: Understanding the Benefits and Features Saatavissa:  
<http://www.chem.agilent.com/Library/technicaloverviews/Public/5989-7654EN.pdf>  
Viitattu: 30.03.2012
- [7] Heidi Hellén, 2000, Ilman bentseenipitoisuuksien määrittäminen pääkaupunkiseudulla, Analyttisen kemian laboratorio: Erikoistyöselostus
- [8] SFS-EN 14662-3:2005 Ambient air quality -- Standard method for the measurement of benzene concentrations. Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatography
- [9] Hellén H., Hakola H., Laurila T., Hiltunen V. and Koskentalo T., 2002. Aromatic hydrocarbon and methyl tert-butyl ether measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers. Science of the Total Environment, 298, 55-64.
- [10] Hellén H., Tykkä T. and Hakola H., 2012. Importance of isoprene and monoterpenes in urban background air in Northern Europe. Atmospheric Environment, in Press.

## Yhdisteiden keskiarvoja eri mittausjaksoilta

Tulokset on annettu ng/m<sup>3</sup>.

<i>alkuajan kohta:</i>	<b>8.4.2011</b>	<b>21.4.2011</b>	<b>7.7.2011</b>	<b>20.7.2011</b>
Etanoli	2038	4103	4684	2638
Asetoni				6572
Kloroformi	75	69	73	80
1,1,1-trikloroetaani	52	37	38	45
trikloroeteeni	8	3	4	5
1,2-dikloroetaani	55	46	36	53
Tetrakloroetaani	745	544	587	786
Tetrakloroeteeni	34	32	27	25
2,2,4-trimetyylipentaani	55	49		3
Heptaani	46	40	81	197
Heksaani	61	48	191	318
2-Metyylipentaani	99	85		7
Isopreeni	10	9	274	330
Oktaani	40	28	55	155
Nonaani				83
Dekaani				121
ETBE	153	36	64	63
Propyylibentseeni	63	24	34	35
Bentseeni	424	271	256	267
Tolueneeni	605	420	544	522
Etyylibentseeni	222	133	157	163
p/m-ksyleeni	580	366	461	444
Styreeni	41	19	23	29
o-ksyleeni	204	69	99	82
a-pinene	202	101	339	311
Campheeni	30	15	42	58
b-pineeni	30	30	39	40
3-Careeni	69	48	162	161
p-cymeeni	49	20	54	89
Limoneeni	41	13	60	56
1,8-cineoli	10	11	38	51
3-etyylitolueneeni	60	41	67	64
4-Etyylitolueneeni	38	19	33	28
1,3,5-trimetyylibentseeni	34	19	29	25
2-Etyylitolueneeni	59	29	40	44
1,2,4-trimetyylibentseeni	260	71	138	129
1,2,3-trimetyylibentseeni	34	16	32	33



## Yhdisteiden kvantitointi ionit

<i>Yhdiste:</i>	<i>Kvantitointi ioni</i>	<i>Tunnistus ioni</i>	<i>Odotettu retentioaika</i>
Etanoli	45	-	5.738
Asetoni	58	-	6.178
Kloroformi	83	85	9.304
1,1,1-trikloroetaani	97	98	9.993
trikloroeteeni	130	132	12.118
1,2-dikloroetaani	62	64	10.307
Tetraklorometaani	117	119	10.771
Tetrakloroeteeni	166	164	16.853
2,2,4-trimetyylipentaani	57	56	11.359
Heptaani	57	71	11.803
Heksaani	57	56	8.479
2-Metyylipentaani	71	57	7.612
Isopreeni	67	68	6.489
Oktaani	71	57	16.157
Nonaani	57	85	20.929
Dekaani	71	57	25.718
ETBE	59	87	9.018
Propyylibentseeni	91	120	24.160
Bentseeni	78	77	10.731
Tolueeni	91	92	15.099
Etylibentseeni	91	106	19.603
p/m-ksyleeni	91	106	19.998
Styreeni	104	103	21.124
o-ksyleeni	91	106	21.220
a-pinene	93	91	23.336
Campheeni	93	91	24.342
b-pineeni	93	91	25.664
3-Careeni	93	91	26.820
p-cymeeni	119	91	27.387
Limoneeni	68	93	27.625
1,8-cineoli	81	93	27.953
3-etyylitolueeni	105	120	24.449
4-Etyylitolueeni	120	105	24.634
1,3,5-trimetyylibentseeni	120	105	24.824
2-Etyylitolueeni	105	120	25.401
1,2,4-trimetyylibentseeni	105	120	26.121
1,2,3-trimetyylibentseeni	105	120	27.449

<b><i>Yhdiste:</i></b>	<b><i>Kvantitointi ioni</i></b>	<b><i>Tunnistus ioni</i></b>	<b><i>Odotettu retentioaika</i></b>
longicycleeni	94	161	39.100
isolongifoleeni	161	93	39.600
b-caryophylleeni	133	161	40.000
aromadendrene	161	93	40.400
a-humulene	93	133	40.800
alloaromadendrene	161	93	41.000

## Yhdisteiden määrittys- ja toteamisrajat

ng/m <sup>3</sup>	Split 50 ml/min		Split 30 ml/min		Split 9 ml/min	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Ethanol	162,3	541,1				
Acetone						
Chloroform	16,8	56,1	0,5	1,6	1,4	4,5
1,1,1-trichloroethane	11,0	36,6	0,6	2,1	1,6	5,5
Trichloroethene	12,3	40,9	1,0	3,5	0,7	2,4
1,2-dichloroethane	8,6	28,5	1,6	5,4	1,0	3,5
Tetrachloromethane	11,4	38,0	0,9	3,1	2,9	9,5
Tetrachloroethene	5,6	18,5				
2,2,4-trimethylpentane					3,4	11,2
Heptane	83,9	279,8				
Hexane	95,2	317,2	6,8	22,8	5,3	17,7
2-Methylpentane					1,3	4,2
Isoprene					1,7	5,7
Octane	74,6	248,8	14,6	48,7	14,7	49,0
Nonane	29,8	99,2	7,2	23,9	19,8	66,0
Decane	24,8	82,6	4,6	15,5	7,2	24,0
ETBE	16,5	55,1	2,6	8,7	2,6	8,7
Propylbenzene	14,3	47,8	2,7	9,1	2,3	7,5
Benzene	21,9	73,0				
Toluene	88,1	293,6				
Ethylbenzene	8,3	27,8				
p/m-xylene	21,2	70,5				
Styrene	0,3	0,9				
o-xylene	20,0	66,8				
a-pinene	23,8	79,5	8,6	28,8	3,8	12,6
Camphene	53,2	177,3	6,8	22,8	3,4	11,2
b-pinene	53,7	179,1	6,6	22,0	5,7	19,0
3-Carene	64,3	214,3	16,8	56,2	7,0	23,4
p-cymene	7,3	24,5				
Limonene	74,5	248,4	14,0	46,6	8,6	28,6
1,8-cineol	88,4	294,8	16,0	53,3	9,2	30,5
3-ethyltoluene	20,4	67,9	2,8	9,5	1,6	5,3
4-Ethyltoluene	67,8	226,2	4,4	14,6	1,9	6,3
1,3,5-trimethylbenzene	32,0	106,8				
2-Ethyltoluene	27,8	92,7	8,0	26,6	3,3	11,1
1,2,4-trimethylbenzene	18,2	60,7				
1,2,3-trimethylbenzene	13,0	43,4				