



**OVOC-YHDISTEIDEN ANALYSOINTI  
JATKUVATOIMISELLA  
TD-GC-MS –LAITTEISTOLLA**

Menetelmän kehitys ja validointi

Essi Kiero

Opinnäytetyö  
Joulukuu 2014  
Laboratorioalan koulutusohjelma

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalan koulutusohjelma

KIERO, ESSI:

OVOC-yhdisteiden analysointi jatkuvatoimisella TD-GC-MS -laitteistolla:  
Menetelmän kehitys ja validointi

Opinnäytetyö 59 sivua, joista liitteitä 8 sivua  
Joulukuu 2014

---

OVOC-yhdisteet ovat hapettuneita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, joita pääsee ilmakehään biogeenisistä ja ihmisperäisistä lähteistä. Näiden yhdisteiden tutkiminen on tärkeää ilmanlaadun seuraamisen kannalta, koska OVOC-yhdisteet ovat yksi osatekijä alailmakehän otsonin muodostumisessa.

Opinnäytetyö toteutettiin kevään ja kesän 2014 aikana Ilmatieteen laitoksen Ilmanlaadun ryhmän orgaanisessa laboratoriossa. Työn tarkoituksena oli kehittää menetelmä, joka soveltuu OVOC-yhdisteiden tutkimiseen ulkoilmasta jatkuvatoimisella termodesorptio-kaasukromatografi-massaspektrometrillä. Tavoitteena oli pystyä hyödyntämään kehitettyä menetelmää kaupunki- ja taustailmatutkimuksissa, joissa seurataan OVOC-yhdisteiden pitoisuusvaihtelua sekä tutkitaan yhdisteiden lähteitä ja vaikutusta ilmakehän eri osa-alueisiin.

Opinnäytetyö suoritettiin jatkuvatoimisella TD-GC-MS -laitteistolla. Laitteiston yhteydessä testattiin kylmäkuivainta ja otsonin poistoputkea. Menetelmän validoinnissa käytetyt validointiparametrit olivat nollatasot, toistettavuus, toteamis- ja määritysrajat, epävarmuus, kylmäkuivaimen ja otsonin poistomenetelmän testaus sekä permeaatiouunin testaaminen kalibrointiin. Lisäksi vertailtiin erilaisia kalibrointimenetelmiä, jotka olivat kantaliuoksen injektointi kaasuvirtaan, putkistandardimenetelmä sekä kaasustandardin käyttö kalibroinnissa. Kehitetyn menetelmän toimivuutta testattiin ulkoilmamittauksien avulla.

Suurin osa validointitesteistä suoritettiin kaasuvirtaan injektointi -tekniikalla, joka havaittiin menetelmälle epäsovivaksi kalibrointi- ja näytteensyöttötekniikaksi. Testien aikana ilmeni, että kaasustandardin käyttö mahdollistaa parhaan kalibroinnin tutkittujen yhdisteiden analysoimiseen. Kylmäkuivaimen ja otsonin poistoputken saantotestien perusteella havaittiin, että laitteita voidaan käyttää tulevaisuudessa TD-GC-MS:n yhteydessä. Kylmäkuivaimen saantotestien tulokset olivat kuitenkin hieman huonommat kuin otsonin poistoputken, joten kylmäkuivainta on testattava vielä uudestaan standardikaasulla. Ulkoilmamittaukset onnistuivat kehitetyllä menetelmällä olosuhteisiin nähden hyvin. Kolmen eri mittausjakson aikana pystyttiin havaitsemaan yhdisteiden vuorokauden ajasta riippuvaa pitoisuusvaihtelua. Ulkoilmamittauksista saatujen tulosten perusteella kehitetty menetelmä soveltuu OVOC-yhdisteiden määrittämiseen. Validointitestien tuloksia ei voida pitää vielä tarpeeksi luotettavina, joten testit on toteutettava uudestaan standardikaasulla.

---

Asiasanat: OVOC, TD-GC-MS, kylmäkuivain, otsonin poistoputki, permeaatiouuni, validointi, ilmanlaatu

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Sciences

KIERO, ESSI:  
Analysis of OVOCs by Online TD-GC-MS:  
Development and Validation of a Method

Bachelor's thesis 59 pages, appendices 8 pages  
December 2014

---

Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) are emitted into the atmosphere from anthropogenic and biogenic sources. These compounds contribute to the ozone formation in the troposphere. Ozone is toxic to humans and plants. Knowing the sources and concentrations of OVOCs is essential for the development of air quality control strategies.

This thesis was conducted in the air quality group's organic laboratory of the Finnish Meteorological Institute during the spring and the summer of 2014. The purpose of this thesis was to develop an analysing method for OVOCs by online TD-GC-MS. The objective was to be able to utilise the method in urban and background air measurements which are going to be used in tracing concentration changes of OVOCs, determining sources for these compounds and influences to different air chemistry subareas.

Online TD-GC-MS was used in the method development. A gas cooler and ozone removal inlet were also used. The parameters used in the validation process were as follows: background concentration, limit of detection and quantitation, repeatability, uncertainty, testing of the gas cooler and ozone removal inlet recovery and testing of the permeation oven for the calibration. Different calibration methods were also tested. These calibration methods were injection of stock solution into gas flow, tube standard and gas standard. Functionality of the developed analysing method was tested by outdoor air measurements.

Most of the validation tests were made by injection of stock solution into gas flow technique which was observed to be a bad option for calibration and sampling. Results suggested that gas standard is the best option to be used in calibrations. Gas cooler and ozone removal inlet had quite good recovery results and those apparatus can be used with TD-GC-MS. The recovery of the gas cooler was not as good as ozone removal inlet's so gas cooler has to be tested more in the future. Outdoor air measurements were successful considering the circumstances. Concentration changes of the OVOCs were observed in the outdoor air measurements. Even though the results of the validation were not perfect, the outdoor air measurements proved that the developed method was suitable for OVOC measurements. In the future tests of validation have to be performed again with calibration gas.

---

Key words: OVOC, TD-GC-MS, gas cooler, ozone removal inlet, permeation oven, validation, air quality

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	HAPETTUNEET HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET .....	8
	2.1 Ominaisuudet .....	8
	2.2 Muodostuminen ilmakehään.....	9
	2.3 Vaikutus ilmanlaatuun .....	10
3	JATKUVATOIMINEN TD-GC-MS -LAITTEISTO .....	12
	3.1 Kylmäkuivain.....	12
	3.2 Otsonin poistoputki.....	13
	3.3 Termodesorptiolaitteisto .....	14
	3.4 Kaasukromatografi.....	16
	3.5 Massaspektrometri .....	18
4	VALIDOINTI.....	21
	4.1 Yleistä validoinnista .....	21
	4.2 Nollatasojen määrittäminen .....	21
	4.3 Toteamis- ja määrittämissrajat .....	22
	4.4 Toistettavuus.....	22
	4.5 Epävarmuus .....	23
	4.6 Kylmäkuivaimen testaus.....	24
	4.7 Otsonin poistomenetelmän testaus.....	24
	4.8 Permeaatiouunin testaus kalibrointiin.....	25
5	TYÖN SUORITUS .....	26
	5.1 Analyysilaitteisto ja ajo-olosuhteet.....	26
	5.2 Tutkitut yhdisteet .....	27
	5.3 Kantaliuoksen valmistus .....	28
	5.4 Kalibrointimenetelmät .....	29
	5.4.1 Kantaliuoksen injektointi kaasuvirtaan .....	29
	5.4.2 Putkistandardi.....	29
	5.4.3 Kaasustandardi .....	30
	5.4.4 Permeaatiouuni.....	30
	5.5 Validoinnin suoritus.....	31
	5.6 Ulkoilmamittaukset.....	31
6	TULOKSET .....	33
	6.1 Kalibrointimenetelmien vertailu .....	33
	6.2 Nollatasot.....	35
	6.3 Toteamis- ja määrittämissrajat .....	36
	6.4 Toistettavuustestit .....	37

6.5	Epävarmuus eri menetelmillä .....	40
6.6	Saantotestit.....	42
6.6.1	Kylmäkuivain.....	42
6.6.2	Otsonin poistoputki .....	43
6.7	Permeaatiounin testaus .....	43
6.8	Ulkoilmamittaukset.....	45
7	POHDINTA.....	47
	LÄHTEET.....	49
	LIITTEET .....	52
	Liite 1. Kaasustandardin komponentit.....	52
	Liite 2. Kalibrointisuorat .....	53
	Liite 3. Toistettavuus, kun tulokset normitettu tolueenilla.....	58
	Liite 4. Toistettavuus, kun kantajakaasun virtaus on suurempi kuin 1 l/min.....	59

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö toteutettiin Ilmatieteen laitoksen Ilmakehän koostumuksen tutkimusyksikössä Ilmanlaadun ryhmän orgaanisessa laboratoriossa kevään ja kesän 2014 aikana. Ilmatieteen laitos on palvelu- ja tutkimuslaitos, jonka tarkoituksena on tuottaa sää-, meri- ja ilmastopalveluja, jotka ovat tärkeitä yleisen turvallisuuden ja elinkeinon elämän kannalta. Ilmakehän koostumuksen tutkimusyksikössä tutkitaan ilmastoon ja ilmanlaatuun vaikuttavien pienhiukkasten ja kaasujen fysikaalisia sekä kemiallisia ominaisuuksia. Ilmanlaadun ryhmän orgaanisessa laboratoriossa mitataan luonnon orgaanisten yhdisteiden päästöjä sekä tutkitaan niiden vaikutusta ilmakehään.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää menetelmä, joka soveltuu OVOC-yhdisteiden tutkimiseen ulkoilmasta jatkuvatoimisella termodesorptio-kaasukromatografi-massaspektrometrillä (TD-GC-MS). Tavoitteena oli pystyä hyödyntämään kehitettyä menetelmää kaupunki- ja taustailmatutkimuksissa, joissa tutkitaan OVOC-yhdisteiden pitoisuuksien vaihteluita, lähteitä sekä vaikutusta ilmakehän eri osa-alueisiin.

OVOC-yhdisteet ovat hapettuneita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, joita muodostuu ilmakehään jokapäiväisistä toiminnoista aina liikenteen päästöistä ruohon leikkaamiseen (Koppmann 2008, 137). Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ovat merkittävä tekijä alailmakehän otsonin muodostumisessa. Korkea alailmakehän otsonipitoisuus on haitallista sekä ihmisille että kasveille, joten ilmanlaadun seuraamisen kannalta haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuusvaihteluiden tunteminen on tärkeää. (Tarvainen 2008.)

Menetelmän kehityksessä ja validoinnissa käytettiin jatkuvatoimista TD-GC-MS-laitteistoa. Laitteiston yhteyteen oli liitetty kylmäkuivain ja otsonin poistojärjestelmä. Kylmäkuivaimen tarkoituksena on poistaa kosteus näytteestä. Kuivainta käyttämällä termodesorpterin kylmäloukulla voidaan käyttää OVOC-yhdisteiden määrittämiseen soveltuvia alhaisia lämpötiloja. Samalla pystytään estämään veden kulkeutuminen herkälle massaspektrometrille. Otsonin poistojärjestelmän tarkoituksena on poistaa otsoni näytteestä ja estää yhdisteiden hajoaminen keräyksen aikana. Mikäli kylmäloukulle kertyy otsonia, reagoi se OVOC-yhdisteiden kanssa ja yhdisteet hajoavat.

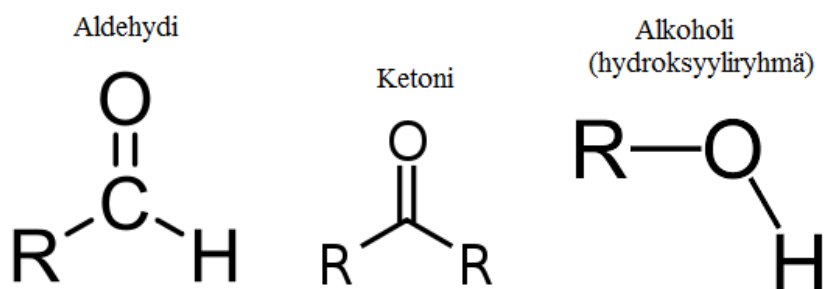
Opinnäytetyössä validoitavia parametreja olivat nollassot, toteamis- ja määrittämissrajat, toistettavuus, epävarmuus, kylmäkuivaimen ja otsonin poistomenetelmän testaus sekä permeaatiouunin testaaminen kalibrointeihin. Kehitettyä menetelmää on tarkoitus käyttää tutkimuskäytössä, mikä vaikutti validointiparametrien valintaan. Validoinnin yhteydessä vertailtiin eri kalibrointimenetelmiä, joita olivat kantaliuoksen injektointi kaasuvirtaan sekä putki- ja kaasustandardimenetelmät.

## 2 HAPETTUNEET HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET

### 2.1 Ominaisuudet

Monet arkipäiväiset toiminnot muodostavat ilmakehään orgaanisia yhdisteitä. Auton ajaminen, maalaaminen, ruuan laittaminen, ruohon leikkaaminen ja jopa hengittäminen ovat prosesseja, jotka aiheuttavat orgaanisten yhdisteiden päästöjä. Tällaisten päästöjen seurauksena ilmakehään pääsee muun muassa alkaaneita, alkeeneita, estereitä, aromaattisia yhdisteitä, karbonyylejä sekä alkoholeja. (Koppmann 2008, 3-5.) Kyseiset yhdisteet ovat haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VOC). VOC-yhdisteiksi luetaan U.S. EPA:n (United States Environmental Protection Agency) mukaan kaikki orgaaniset yhdisteet, joilla höyrynpaine on 20 °C:ssa yli 0,01 KPa. Euroopan unionin määrittelyn mukaan VOC-yhdisteitä ovat sellaiset orgaaniset yhdisteet, joiden kiehumispiste on alhaisempi kuin 250 °C. (Hanks & Louglin 2001, 149.) Tässä opinnäytetyössä tutkitaan hapettuneita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (OVOC), jotka ovat VOC-yhdisteiden alaryhmä. OVOC-yhdisteet ovat hiilivetyjä, joihin on liittynyt happiatomi. Tällaisia ovat esimerkiksi esterit, eetterit, karbonyylit ja alkoholit. Testeissä tutkittavat yhdisteet on rajattu karbonyyleihin ja alkoholeihin.

Karbonyyliyhdisteet jaetaan aldehydeihin ja ketoneihin. Molemmat ryhmät sisältävät karbonyyliryhmän, jossa happiatomi on sitoutunut kaksoissidoksella hiiliatomiin. Aldehydeillä karbonyyliryhmä on hiiliketjun päässä ja ketoneilla keskellä hiiliketjua. Alkoholeissa hiiliatomiin on sitoutunut hydroksyyli-ryhmä yksinkertaisella kovalenttisella sidoksella. (Zumdahl 2009, 1028-1032). Kuviossa 1 on esitetty karbonyylien ja alkoholin funktionaalisten ryhmien rakennekaavat. R tarkoittaa kuviossa hiiliketjua.



KUVIO 1. Aldehydin, ketonin ja alkoholin funktionaalisten ryhmien rakennekaavat

Aldehydeillä, ketoneilla ja tyydyttymättömillä alkoholeilla on lyhyt elinikä ilmakehässä. Tyydyttyneillä alkoholeilla puolestaan elinikä on pitkä, esimerkiksi metanoli pysyy alailmakehässä 16 vuorokauden ajan. (Apel ym. 2008, 2.)

## 2.2 Muodostuminen ilmakehään

OVOC-yhdisteitä pääsee ilmakehään sekä ihmisperäisistä että biogeenisistä lähteistä. Ihmisperäisiä lähteitä ovat liikenteen ja teollisuuden päästöt, biomassan polttaminen ja liuosten haihtuminen. Biogeeniset lähteet, esimerkiksi kasvit ja puut, pystyvät syntetisoimaan OVOC-yhdisteitä ja emittoimaan niitä edelleen ilmakehään. (Koppman 2008, 137.) Vaikka tehdyissä tutkimuksissa ei ole vielä pystytty tarkasti määrittämään ilmakehän orgaanisten yhdisteiden lähteitä, biogeenisten lähteiden on arvioitu olevan suurin OVOC-lähde. (Singh ym. 2004, 2; Koppmann 2008, 137.)

Ihmisperäiset ja biogeeniset lähteet ovat primäärisiä lähteitä, jotka emittoivat OVOC-yhdisteitä suoraan ilmakehään. Primäärisistä lähteistä ilmakehään päätyneet yhdisteet voivat hapettua edelleen toiseksi haihtuviksi yhdisteiksi. OVOC-yhdisteitä voi muodostua myös hapettumalla ilmassa olevista VOC-yhdisteistä. Tällaiset yhdisteet ovat muodostuneet sekundäärisistä lähteistä. (Koppman 2008, 138.) OVOC-yhdisteet ovat merkittävässä roolissa sekä primääristen että sekundääristen liikennepäästöjen muodostumisessa (Legreid ym. 2007a, 7).

Karboonyliyhdisteet ovat suurin kaupunki-ilmassa esiintyvä OVOC-ryhmä (Legreid ym. 2007b, 8410). Karboonyylejä muodostuu sekä primäärisistä että sekundäärisistä biogeenisistä ja ihmisperäisistä lähteistä. Tyypillisimpiä ihmisperäisiä karboonyylilähteitä ovat liikenteen päästöt ja puun polttaminen. Eräiden havupuiden, kuten mänty ja kuusi, on havaittu emittoivan huomattavia määriä asetonia ja asetaldehydia. Myös muita karboonyylejä on havaittu emittoituvan kasveista, mutta nämä pitoisuudet on vielä heikosti tunnettuja. (Hellén, Hakola, Reissell & Ruuskanen 2004, 1771.) Alkoholeja puolestaan pääsee alailmakehään pääasiassa liikenteen päästöistä (Apel ym. 2008, 2).

### 2.3 Vaikutus ilmanlaatuun

OVOC-yhdisteet vaikuttavat ilmanlaatuun monin eri tavoin. Yhdisteet ovat yksi osatekijä alailmakehän otsonin ja OH-radikaalien muodostumisessa. (Koppmann 2008, 14.) Osa OVOC-yhdisteistä on myrkyllisiä myös sellaisenaan (Hellén ym. 2004, 1772).

Haagen-Smit (1952) havaitsi tutkimuksissaan 50-luvulla, että otsonia muodostuu alailmakehään typen oksidien ja orgaanisten yhdisteiden välisissä reaktioissa auringonvalon läsnä ollessa. Otsoni (O<sub>3</sub>) on hapen kolmiatominen muoto ja se on osa ilmakehän luonnollista kaasukoostumusta. Suurin osa otsonista syntyy ilmakehän yläosassa ja sitä esiintyy runsaimmin stratosfäärin otsonikerroksessa yli 20 kilometrin korkeudessa. Troposfäärissä esiintyy vain 10 % koko ilmakehän otsonimäärästä. Troposfäärissä eli alailmakehässä esiintyvän otsonin pitoisuus vaihtelee vuodenajan ja sääolojen mukaan. (Tarvainen 2008.)

Alailmakehässä esiintyvän otsonin muodostuminen koostuu kolmesta reaktiosta. Otsonin muodostuminen perustuu typpidioksidin hajoamiseen auringon aiheuttaman UV-säteilyn vaikutuksesta, jolloin reaktion tuotteina muodostuu typpimonoksidi ja happiatomi (reaktio 1).



Happiatomin ja happimolekyylin välisestä reaktiosta muodostuu otsonimolekyyli. Reaktiossa on tyypillisesti mukana myös happi- tai typpimolekyyli (reaktio 2).

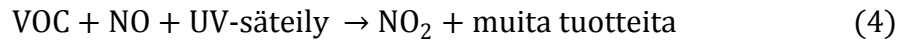


Otsonimolekyyli voi reagoida typpimonoksidin kanssa, jolloin reaktion lopputuotteena muodostuu jälleen typpidioksidia sekä happimolekyyli (reaktio 3).

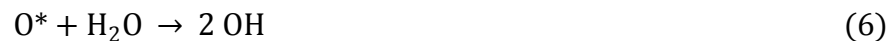


Nämä kolme reaktiota asettuvat nopeasti fotokemialliseen tasapainoon, mikäli läsnä ei ole muita reaktioita häiritseviä yhdisteitä. Tasapainotilassa otsonin, typpidioksidin ja typpimonoksidin pitoisuudet pysyvät samana niin kauan kun aurinko paistaa. Tällöin

otsonin määrä ei vähene eikä lisääny. Fotokemiallista tasapainoa häiritsevät haihtuvat hiilivedyt, joita ovat esimerkiksi OVOC-yhdisteet. Hiilivetyjen reaktiotuotteina syntyvät hapetuskykyiset yhdisteet saavat typpimonoksidin hapettumaan uudelleen typpidioksidiksi auringonvalon läsnä ollessa (reaktio 4). Tämä johtaa siihen, että otsonia ei kulu sen muodostumisreaktioissa vaan sen pitoisuus kasvaa.



Myös otsoni on herkkä UV-säteilylle. Otsoni reagoi UV-säteilyn kanssa hajoamalla virittyneeksi happiatomiksi sekä happimolekyyliksi (reaktio 5). Virittynyt happiatomi reagoi vesimolekyylin kanssa muodostaen kaksi OH-radikaalia (reaktio 6).



jossa  $\text{O}^*$  on virittynyt happiatomi. (Tarvainen 2008.)

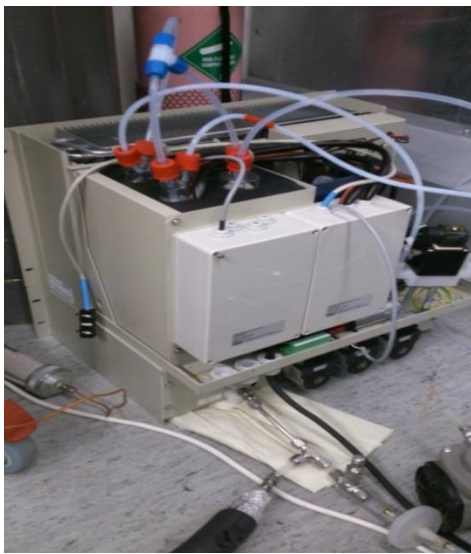
OH-radikaalit ovat merkittävimpiä ilmakehän hapettimia, koska ne ovat välttämättömiä ilmakehän puhdistumisen kannalta (Koppmann 2008, 14; Tarvainen 2008). Myös aldehydien fotolyysin on havaittu muodostavan ilmakehään OH-radikaaleja erityisesti päiväsaikaan (Hellén ym. 2004, 1772).

Otsoni vaikuttaa ilmanlaatuun siten, että pienikin normaalin taustatason pitoisuuden muutos voi olla vahingollinen (Ilmatieteen laitos). Otsoni on voimakas hapetin, joka pystyy vaurioittamaan kasvien solukkoa ja heikentämään esimerkiksi puiden kasvua. Alailmakehässä esiintyvä otsoni pääsee myös ihmiskehoon hengitysteiden kautta ja aiheuttaa vaurioita hengitysteissä sekä vaikeuttaa verenkierron ja hengitetyn ilman välistä kaasujen vaihtoa. (Tarvainen 2008.) Myös hapettuneet haihtuvat orgaaniset yhdisteet aiheuttavat terveyshaittoja ihmisille esiintyessään alailmakehässä. Osan karbonyyliyhdisteistä on havaittu olevan myrkyllisiä ja karsinogeenisia. (Hellén ym. 2004, 1772.) Esimerkiksi asetaldehydi ja formaldehydi ovat tällaisia yhdisteitä. (Aakko-Saksa ym. 2012, 11).

### 3 JATKUVATOIMINEN TD-GC-MS -LAITTEISTO

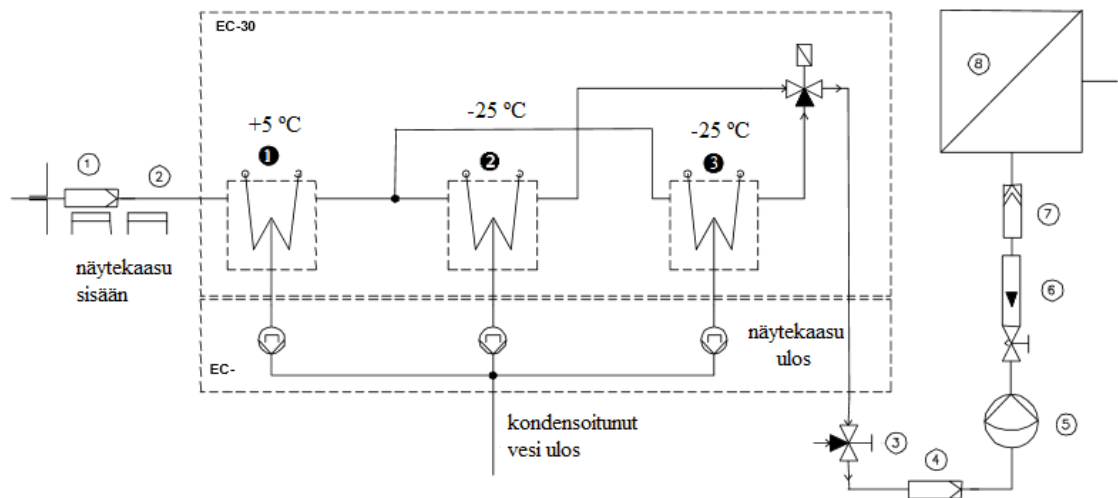
#### 3.1 Kylmäkuivain

Kylmäkuivaimen tarkoituksena on poistaa kosteus näytteestä ennen sen ohjaamista analyysilaitteistolle. Kun näyte ei sisällä kosteutta, termodesorpterin kylmäloukulla on mahdollista käyttää alhaisempia lämpötiloja ilman, että kylmäloukku jäätyy umpeen. Kuivaimena käytettiin Electric Gas Cooler EC 30 -laitetta (kuva 1).



KUVA 1. Kylmäkuivaimena käytetty Electric Gas Cooler EC 30

Kylmäkuivaimessa on kolme kylmäsortmea, joiden pohjassa on reikä. Näyte imetään jäädytetyn kylmäsortmen läpi, jolloin vesi kondensoituu kylmäsortmen pohjalle ja kuiva näyteilma jatkaa eteenpäin. Kuviossa 2 on esitelty tarkemmin kylmäkuivaimen rakennetta.



KUVIO 2. Kylmäkuivaimen rakenne (M&C TechGroup, muokattu). Kylmäormet on numeroitu tummennetuilla numeroilla 1,2 ja 3. Muut laitteen komponentit: filteröity näyteanturi (1), lämmitetty näytelinja (2), venttiili (3), *super-fine* –filtteri (4), membraanipumppu (5), virtausmittari (6), aerosolifiltteri (7) ja analysointilaitteisto (8).

Ensimmäisessä kylmäormessa, jonka lämpötila on  $+5\text{ °C}$ , poistetaan osa kosteudesta ja kondensoitunut vesi valuu pois kylmäormen pohjalla olevasta reiästä. Tämän jälkeen näyte kulkee toiseen  $-25\text{ °C}$ :een jäädytettyyn kylmäormeen. Kolmatta kylmäormea lämmitetään samaan aikaan jäätyneen veden poistamiseksi. Kondensoitunut vesi poistuu laitteesta ulostuloaukon kautta. Kylmäormea, jonka lämpötila on  $-25\text{ °C}$ , vaihdetaan automaattisesti kolmen tunnin välein. (M&C TechGroup.) Kylmäkuivaimen läpi kulkee paineilmavirtaus, joka muodostetaan virtauspumpun avulla.

### 3.2 Otsonin poistoputki

Haihtuvilla orgaanisilla yhdisteillä on taipumus reagoida otsonin kanssa. Otsonin poistaminen näytteestä on tärkeää, koska otsoni pystyy hajottamaan OVOC-yhdisteiden rakenteen päästessään termodesorpterin kylmäloukulle. Käytettävällä otsonin poistojärjestelmällä on oltava mahdollisimman suuri otsonin poistokapasiteetti sekä hyvä saanto tutkittaville yhdisteille, etenkin kun käytössä on jatkuvatoiminen laitteisto. (Hellén, Hakola & Kuronen 2012, 35-40.) Otsonin poistoputkena käytetään ruostumattomasta 304-lajin teräksestä valmistettua putkea (kuva 2).



KUVA 2. Otsonin poistoputki ja virtauspumppu

Hellénin (2012) tutkimuksissa kuvassa 2 esitetyn otsonin poistoputken todettiin poistavan otsonia, mutta päästävän läpi suurimman osan VOC-yhdisteistä. Putki pystyy poistamaan otsonia kahden viikon ajan. Otsonin poistoputken pituus on yksi metri ja sen halkaisija on  $\frac{1}{4}$  tuumaa eli 6,35 mm. Poistoputki lämmitetään 150 °C:een. Sen läpi kulkee 0,8 l/min virtaus, joka muodostetaan virtauspumppun avulla.

### 3.3 Termodesorptiolaitteisto

Termodesorptio (TD, *thermal desorption*) on herkkä, monikäyttöinen ja analysointia nopeuttava näytteenkäsittelytekniikka. Termodesorptiota hyödynnetään erityisesti haihtuneiden orgaanisten yhdisteiden määrittämisessä kaasukromatografisten menetelmien yhteydessä, kuten GC-MS. (Markes International.) Termodesorptiota voidaan käyttää yksittäisten näytteiden analysoinnissa sekä jatkuvatoimisessa näytteenkäsittelyssä. Kuvassa 3 on esitelty tutkimuksissa käytetty Markesin jatkuvatoiminen Series 2 Unity –termodesorpteri.



KUVA 3. Markesin jatkuvatoiminen Series 2 Unity –termodesorpteri, johon on yhdistetty Air Server

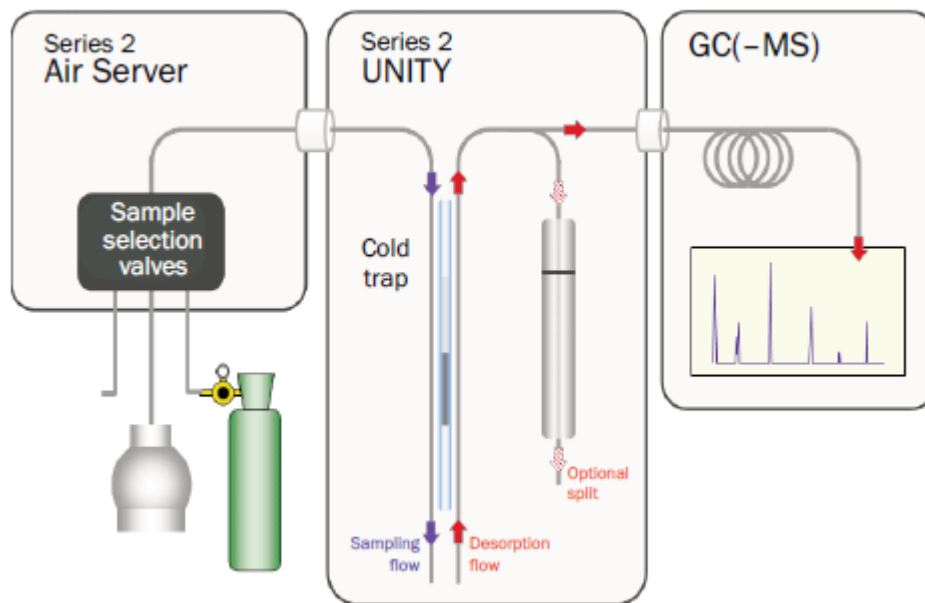
Termodesorptiolaitteistolla voidaan korvata perinteiset näytteensyöttöyksiköt, joita käytetään kaasukromatografian yhteydessä. Laitteiston käyttö on yleistynyt, koska se on herkempi desorptiomenetelmä kuin esimerkiksi perinteinen liuotinuutto. Termodesorptiomenetelmää käytettäessä ei tarvitse käyttää erillisiä liuottimia, jotka aiheuttavat häiriötä tuloksiin. (Dean 2009, 216-218.) Termodesorptiota käytettäessä näytteen saantoprosentti on  $> 95 \%$  kun taas liuotinuuttoa käytettäessä saanto on noin 30-80 % (Markes International).

Termodesorptiolaitteissa käytetään pääsääntöisesti kylmäloukkumekanismia, minkä lämpötilaa säädellään sähköisesti. Kylmäloukun lämmitys ja jäädytys perustuvat Peltier –ilmiöön. Kylmäloukussa näyte sitoutuu adsorbenttiin. Lämpötila kylmäloukussa on yleensä huoneenlämpöä matalampi, koska alhaisessa lämpötilassa näyte saadaan konsentroitumaan parhaiten. Kun näyte on sitoutunut adsorbenttiin, kylmäloukku kuumennetaan ja näyte desorpoituu. Desorpoitunut näyte on konsentroitunut ja sen tilavuus on pienentynyt. Konsentroitunut näyte kulkeutuu kantajakaasun mukana kaasukromatografille. (Markes International.)

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden analysoinnissa kylmäloukun käytetyin adsorbentti on Tenax TA. Sen ominaisuudet muodostavat laajan käyttöalueen ja hyvän soveltuvuuden termiseen desorptioon. (Dean 2009, 216-218.) Tenax TA on 2,6-difenyleenioksiidiin pohjautuva huokoinen polymeeriharts, joka ei juurikaan sisällä epäpuhtauksia. Etuna

Tenax TA:lla on laaja lämpötila-alue, joka ulottuu 350 °C:een. Sillä on myös matala affiniteetti veden suhteen, mikä estää veden aiheuttaman häiriön tuloksissa. (Tenax® TA Adsorbent Resin Physical Properties.)

Jatkuvatoimista termodesorptterilaitteistoja käytettäessä termodesorptterin yhteyteen on liitetty Air Server –laite, jonka avulla laitteeseen voidaan johtaa näytettä kolmesta eri näytelinjastosta jatkuvalla syötöllä. Kuviossa 3 on esitelty jatkuvatoimisen termodesorptterilaitteiston toimintaperiaate.



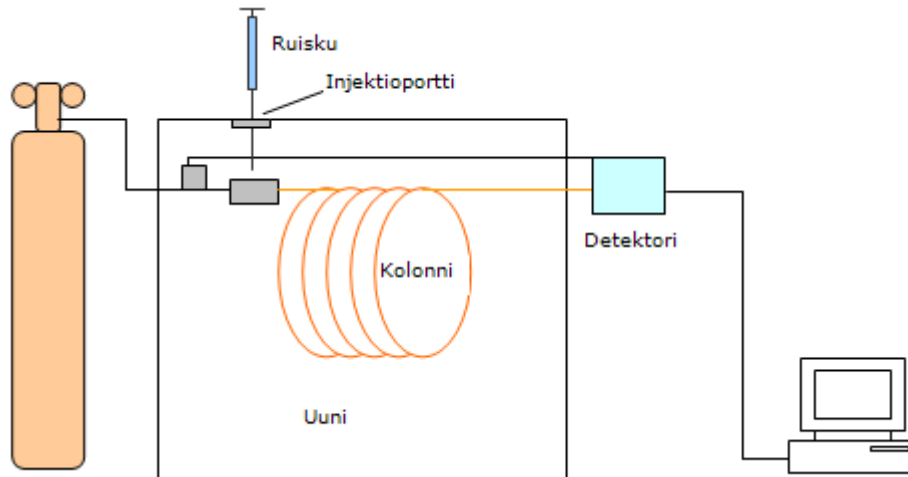
KUVIO 3. Jatkuvatoimisen termodesorptterilaitteiston toimintaperiaate (Markes International)

Air Serveriltä näyte ohjataan termodesorptterin kylmäloukulle, jossa näyte sitoutuu kylmäloukun adsorbenttiin. Kylmäloukun lämpötilaa nostetaan nopeasti ja noin 99 % näytteestä desorpoituu ensimmäisten sekuntien aikana. Konsentroituneen näytteen tilavuus on pienentynyt ja näyte kulkeutuu kantajakaasun mukana kaasukromatografille. Osa näytteestä ohjataan splitventtiilin kautta ulos. (Markes International.)

### 3.4 Kaasukromatografi

Kaasukromatografia on yksi orgaanisen analytiikan perustekniikoista, joka soveltuu hajoamatta höyrystyvien yhdisteiden analysointiin. Kaasukromatografiassa erottuminen

perustuu yhdisteiden erilaisiin höyrynpaineisiin ja erilaiseen liukenemiseen stationäärisfaasiin. Liikkuvana faasina käytetään kaasua ja stationäärisfaasina toimii yleensä neste. Nopeasti höyrystyvät yhdisteet kulkeutuvat nopeammin kolonnissa, joten yhdisteet elu-oituvat useimmiten kiehumispistejärjestyksessä. (Jaarinen & Niiranen 2008, 183-184; Riekkola & Hyötyläinen 2002, 71-72.) Kaasukromatografian pääkomponentteja ovat näytteensyöttöyksikkö, kolonniuuni, kolonni ja detektori. Kuviossa 4 on esitelty kaasukromatografille tyypillinen rakenne.



KUVIO 4. Kaasukromatografian rakenne (Opetushallitus)

Liikkuva faasi eli kantajakaasu siirtää näytteen injektointijärjestelmän läpi kolonnista detektorille. Kantajakaasun on oltava inertti stationäärisfaasiin ja näytteen suhteen, joten kaasuna käytetään heliumia, vetyä tai typpeä. Käytetyin kantajakaasu on helium ja sille tyypillisiä puhtausluokkia ovat 99,995 % ja 99,99990 %, jotka tunnetaan myös puhtausasteesta kertovilla numeroilla 4.5 ja 6.0. Injektorissa kantajakaasu jakaantuu kolmeen osaan ja kulkeutuu kolonniin, ohivirtaukseen sekä septumin huuhteluun. Injektointitekniikoita on myös kolme: jakoinjektio (split), suorainjektio (splitless) ja kolonniin injektointi. Jakoinjektiossa vain osa näytteestä kulkeutuu kolonnille. Suorainjektiossa ja kolonniin injektoinnissa koko näytemäärä ohjautuu kolonnille. (Jaarinen & Niiranen 2008, 184-189.)

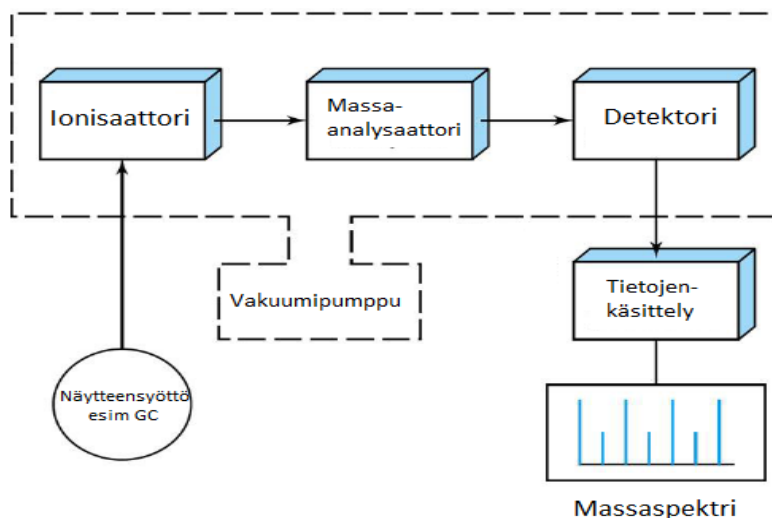
Kolonni sijaitsee kolonniuunissa, joka mahdollistaa kolonnin lämpötilan pysymisen asetetuissa lukemissa. Lämpötila-alue on huoneen lämmöstä aina 400 °C:een, riippuen stationäärisfaasin lämmönkestävyydestä. Lämpötiloilla on suuri merkitys retentioaikoihin, esimerkiksi jo 30 °C:een nosto voi lyhentää ajoaikaa puolella. (Jaarinen & Niiranen 2008, 190.) Kolonnissa tutkittavat yhdisteet saadaan erotettua toisistaan. Kolonnin pi-

tuus, halkaisija, stationäärifaasin paksuus ja materiaali vaikuttavat yhdisteiden erottumiseen. Pitkässä kolonnissa yhdisteillä on tilaa erottua, mutta kromatogrammin piikit ovat leveitä ja analyysin kesto pidentyy. Kolonnin halkaisija vaikuttaa puolestaan kaasuvirtauksen nopeuteen ja erotustehokkuuteen. Stationäärifaasin paksuus vaikuttaa kromatogrammien piikkien leveyteen, mitä ohuempi stationäärifaasi sitä ohuempi piikki. (Harris 2010, 565-570.)

Kolonnin toinen pää liitetään injektointisysteemin ja toinen pää käytettyyn detektoriin. Kun detektorina käytetään massaspektrometriä, kaasukromatografi on yhdistetty suoraan massaspektrometriin. (Jaarinen & Niiranen 2008, 207.)

### 3.5 Massaspektrometri

Massaspektrometrissä tutkittava yhdiste ionisoidaan positiiviseksi ioniksi, jota kutsutaan myös molekyyli-ioniksi. Tällaisella ionilla on ylimääräistä energiaa, jonka vaikutuksesta ionisoituneen molekyylin sidokset katkeavat ja molekyyli pilkkoutuu massafragmenteiksi. Fragmentit voivat olla pieniä neutraaleja partikkeleita tai ioneja. Massaspektrometri erottelee massafragmentit massavaraussuhteen ( $m/z$ ) mukaan, mutta neutraaleita molekyyliä laite ei pysty havaitsemaan. (Jaarinen & Niiranen 2008, 122.) Massaspektrometrin pääkomponentit ovat ionisaattori, massa-analysaattori, detektori, tietojenkäsittelylaitteisto ja vakuumpumppu (kuvio 5).



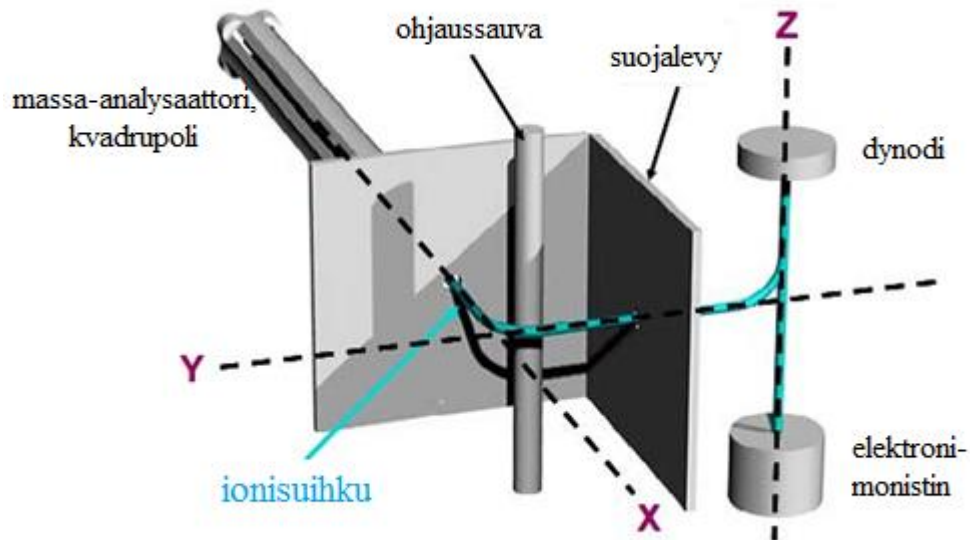
KUVIO 5. Massaspektrometrin pääkomponentit (Skoog, Holler & Nieman 1998, 255, muokattu)

Paineen on oltava massaspektrometrissä mahdollisimman pieni (alle  $10^{-4}$  mbar), muuten ionit törmäilevät laitteen sisällä oleviin kaasumolekyyleihin. Laitteeseen saadaan korkea vakuumi diffuusio- tai turbomolekyyli-pumpulla, joiden ulostuloon liitetään mekaaninen pumppu. Tehokasta pumppausjärjestelmää tarvitaan poistamaan kosteutta ja muita epäpuhtauksia, jotka näkyvät virheellisinä signaaleina tutkittavissa spektreissä. Myös liian suuri paine kuluttaa laitteen sisäisiä sähkökomponentteja ja lyhentää niiden käyttöaikaa. (Jaarinen & Niiranen 2008, 122.)

Massaspekttriä mitattaessa tutkittava yhdiste ionisoidaan ionisaattorissa. Pieni osa molekyyleistä ionisoituu ja hajoaa massafragmenteiksi. Näyte ionisoidaan yleensä elektronipommituksella (EI) tai kemiallisella ionisoinnilla (CI). Yleisin menetelmä on elektronipommitus, jossa näytekaasua pommitetaan elektroneilla. Elektronien tuottamiseen käytetään filamenttia, josta emittoituu elektroneja. Muodostuneiden ionien vauhtia kiihdytetään ja ne saadaan lentämään massa-analysointiin. (Jaarinen & Niiranen 2008, 123-124.)

Massa-analysointin tehtävänä on erottaa ionit toisistaan. Sen toiminta perustuu sähkö- ja magneettikentän vaikutukseen ionin lentorataan. Ionien erottelu tehdään ionin massan perusteella. (Jaarinen & Niiranen 2008, 125.) Yleisin massa-analysointilaitteisto on kvadrupolianalysointilaitteisto, joka koostuu neljästä yhdensuuntaisesta sauvasta. Sauvojen tuottama värähtelevä sähkökenttä ohjaa ionien kulkua. Kvadrupolin pystyy läpäisemään vain ne ionit, joilla on radiotaajuuden vaihtojännitteen, taajuuden ja tasajännitteen mukaan määrätty  $m/z$ -suhde. Muut ionit törmäävät sauvoihin eivätkä kulkeudu detektorille. (Siuzdak 2003, 45-46)

Tässä opinnäytetyössä massaspektrometrin detektorina käytetään Agilentin Triple-Axis -detektoria (TAD), joka on esitelty kuviossa 6. Kaikkien detektoreiden tapaan TAD-detektorin perimmäinen päämäärä on kerätä valittuja ioneja ja poistaa taustakohina mahdollisimman hyvin. TAD-detektorilla kerrotaan olevan paras kyky erottaa näyte signaali-kohinasta. Erona muihin detektoreihin eli elektronimonistimiin löytyy kvadrupolin jälkeisestä ohjaamisesta. TAD-detektorilla kvadrupolin jälkeen ionit käännetään ohjaussauvalla elektronimonistimelle ja neutraalit partikkelit jatkavat toiseen suuntaan, jolloin neutraalien partikkeleiden aiheuttamaa kohinaa saadaan pienennettyä. (Sheehan 2008.)



KUVIO 6. Triple-axis –detektori (Sheehan 2008, muokattu). Sininen viiva esittää ionisuihkua, joka tulee x-akselin suuntaisesti kvadrupolilta. Ionisuihku käännetään y-akselin suuntaisesti suojalevyn läpi, jonka jälkeen ionisuihku käännetään z-akselin suuntaisesti dynodille ja elektronimonistimelle.

Elektronimonistimella tarkoitetaan massaspektrometrin detektoria, jonka avulla ionien energia muutetaan sähköimpulsseiksi. Elektronimonistimen sisäpintaan törmäävät ionit irrottavat elektroneja, jotka lentävät kohti elektronimonistimen takaosaa. Uudestaan törmäilevät elektronit vapauttavat lisää elektroneja. Tämän jälkeen vahvistetaan signaali, joka on verrannollinen massa-analysoittorin läpi kulkevien ionien määrään. Massaspektrometrin tuloksena saadaan massaspektri, joka muodostetaan detektorin määrittämien ionien signaaleiden intensiteetistä. (Jaarinen & Niiranen 2008, 128.)

## 4 VALIDOINTI

### 4.1 Yleistä validoinnista

Validoinnilla testataan menetelmän käyttökelpoisuutta ja tulosten luotettavuutta sekä pyritään osoittamaan analyysin toimivuus vaatimusten mukaisesti. Tässä opinnäytetyössä validoinnin tarkoituksena on selvittää, täyttääkö kehitetty menetelmä OVOC-yhdisteiden määrittämiseen vaadittavat kriteerit. Validoinnin laajuuden valintaan vaikuttaa, onko menetelmä standardisoitu vai laboratorion itse kehittämä. Koska validoitava menetelmä on laboratorion kehittämä ja menetelmää on tarkoitus käyttää lähinnä erilaisissa tutkimuksissa, validoinnin laajuus ei ole yhtä suuri kuin standardisoidulla menetelmällä. (Pohjola 2008, 20.)

Opinnäytetyössä validoitavat parametrit ovat nollatasot, toteamis- ja määrittämissrajat, toistettavuus, epävarmuus, kylmäkuivaimen ja otsonin poistojärjestelmän saannon testaaminen sekä permeaatiouunin testaaminen kalibrointiin.

### 4.2 Nollatasojen määrittäminen

Nollatasolla tarkoitetaan analyttikohtaista taustapitoisuutta, joka ilmenee mittausten aikana. Nollatasoa aiheuttavat monet tekijät, kuten kylmäloukun adsorbenttien hajoamistuotteet, näytelinjastoihin jääneet yhdisteet sekä kylmäkuivaimen läpi kulkeva paineilma. Nollatasojen testaamisessa pyritään kartoittamaan erityisesti kylmäkuivaimen ja ulkoilman nollatasoja.

Hypoteesina oli, ettei kaikille tutkittaville yhdisteille löydy laitteistoon kertyvää nollatasoa. Jokaiselle tutkitulle yhdisteelle määritettiin nollatasot myös signaali-kohinasuhteen (S/N) avulla (kaava 1):

$$\frac{S}{N} - \text{nollataso} = \frac{ng/\text{näyte}}{\text{signaali} * \text{kohina}} \quad (1)$$

### 4.3 Toteamis- ja määritysrajat

Toteamisraja (LOD, *limit of detection*) on pienin analyytin pitoisuus, joka voidaan havaita luotettavasti ja samalla eroaa selkeästi nollanäytteen arvosta. Toteamisrajan on erottava taustan satunnaisvaihteluista, jotta sitä voidaan pitää luotettavana. (Ehder 2005, 29; Jaarinen & Niiranen 2008, 13.) Toteamisraja voidaan määrittää nollatason keskihajonnan avulla (kaava 2) tai signaali-kohinasuhteen perusteella (kaava 3).

$$LOD = 3 * s_{blank} \quad (2)$$

$$LOD = 3 * \frac{S}{N} , \quad (3)$$

jossa

$s_{blank}$  = nollatason keskihajonta

S = signaali

N = kohina

Määritysraja (LOQ, *limit of quantitation*) tarkoittaa pienintä mahdollista pitoisuutta, joka voidaan määrittää luotettavalla täsmällisyydellä ja tarkkuudella. Määritysrajan on erottava selkeästi sekä nollatasosta että toteamisrajasta. (Ehder 2005, 30; Jaarinen & Niiranen 2008, 13.) Myös määritysraja lasketaan nollatason (kaava 4) tai signaali-kohinasuhteen perusteella (kaava 5).

$$LOQ = 10 * s_{blank} \quad (4)$$

$$LOQ = 10 * \frac{S}{N} \quad (5)$$

### 4.4 Toistettavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan täsmällisyyttä, joka saavutetaan kun määritys toistetaan useita kertoja peräkkäin lyhyellä aikavälillä samoissa olosuhteissa (Ehder 2005, 37). Toistettavuutta arvioitiin keskihajonnalla (s) ja suhteellisella keskihajonnalla (RSD). Keskihajonta määritetään kaavan 6 mukaisesti:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (6)$$

jossa

$x_i$  = yksittäinen mittaustulos

$\bar{x}$  = mittausten keskiarvo

$n$  = havaintoarvojen lukumäärä

Keskihajonnan avulla lasketaan suhteellinen keskihajonta (RSD), joka määrittää toistettavuuden prosentteina (kaava 7).

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \%, \quad (7)$$

Tässä työssä toistettavuutta voidaan pitää riittävänä tuleviin tutkimustarkoituksiin, mikäli suhteellinen keskihajonta on pienempi kuin 20 %.

#### 4.5 Epävarmuus

Epävarmuudella tarkoitetaan mittaustulokseen liittyvää parametria, jonka tarkoitus on kuvata mittaussuureen arvojen vaihtelua (Ehder 2005, 18). Epävarmuutta kartoitettiin yhdistekohtaisesti sekä putki- että kaasustandardilta. Yhteisiksi epävarmuusparametreiksi todettiin nollatasojen keskihajonta, toistettavuuden suhteellinen keskihajonta ja massavirtamittarin epävarmuus. Putkistandardilla huomioitiin kantaliuoksen valmistuksen aiheuttama epävarmuus ja kaasustandardilla valmistajan antama analyttikohtainen epävarmuus sekä kaasun laimentamisen aiheuttama epävarmuus. Kokonaisepävarmuus ( $U_{kok}$ ) laskettiin kaavalla 8.

$$U_{kok} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2}, \quad (8)$$

jossa

$\mu$  = epävarmuusparametri

Kalibrointisuoran aiheuttama virhe putkistandardeilla huomioitiin valitsemalla saman pitoisuustason standardi neljältä eri standardisuoralta ja jokaiselle standardin yhdisteelle laskettiin S/N -nollatasot. Nollatasoista määritettiin keskihajonta. Pitoisuustasona käytettiin standardilaimennos C:n pitoisuutta. Toistettavuuden suhteellisena keskihajontana käytettiin samoissa ajo-olosuhteissa suoritettuja toistettavuustesteissä saatuja arvoja.

Termodesorpterin sisällä oleva virtausmittari on yksi epävarmuuden aiheuttaja. Yleensä laitteen valmistaja on ilmoittanut virtausmittarin aiheuttaman epävarmuusarvon. Käytetyn termodesorpterin valmistaja ei ole ilmoittanut käytössä olleen virtausmittarin ominaisuuksia, joten virtausmittarin epävarmuutena käytetään National Institute of Standards and Technologyn (NIST) antamaa epävarmuusarvoa, joka on 1 %.

Putkistandardin valmistuksen aiheuttamaksi epävarmuudeksi on arvioitu laboratoriossa aiemmin tehtyjen testien perusteella 5,7 %. Kaasustandardin yhdisteiden epävarmuudet on esitelty liitteessä 1. Kaasustandardin laimennoksen aiheuttaman virheen oletetaan johtuvan virtausmittareiden aiheuttamasta epävarmuudesta, joka on kuplavirtausmittarilla 0,5 % (A. P. Buck Inc). Kaasustandardipullon virtauksen epävarmuuden voidaan myös olettaa olevan noin 0,5 %. Näin ollen laimennoksen aiheuttamaksi epävarmuudeksi saadaan kaavalla 8 laskettuna 0,7 %.

#### **4.6 Kylmäkuivaimen testaus**

Kylmäkuivaimen soveltuvuutta testattiin saantotestillä. Testin tarkoituksena oli kartoittaa, kuinka hyvin tutkittavat yhdisteet läpäisevät kylmäkuivaimen. Saantoprosentti laskettiin jakamalla kuivaimen läpi kulkeutuneen näytteen tulos suoraan laitteelle menneen näytteen tuloksella.

#### **4.7 Otsonin poistomenetelmän testaus**

Otsonin poistomenetelmän testaamisen tarkoituksena oli selvittää, kuinka hyvin tutkittavat yhdisteet kulkeutuvat otsonin poistoputken läpi. Otsonin poistoputkena käytettiin luvussa 3.2 esiteltyä putkea. Hellénin (2012) tutkimuksessa tällaisen poistoputken todettiin poistavan otsonia, mutta päästävän kuitenkin läpi suurimman osan VOC-yhdisteistä.

Tässä testissä pyrittiin kartoittamaan soveltuuko sama otsonin poistomenetelmä myös OVOC-yhdisteille. Tuloksista laskettiin saantoprosentti jakamalla otsonin poistoputken läpi kulkeutuneen näytteen tulos suoraan laitteelle menneen näytteen tuloksella.

#### 4.8 Permeaatiouunin testaus kalibrointiin

Permeaatiouunin tarkoitus on muodostaa kaasuseoksia, joiden pitoisuus tunnetaan. Uunin sisällä on yksi tai useampi permeaatioputki, joiden sisällä on kalibroitavaa yhdistettä. Kaasuseokset tuotetaan laimentamalla permeaatioputken emittoimaa yhdistettä sisältävää virtausta inertillä matriisikaasulla, joka on yleensä typpi. Permeaatiouunissa valitsee tasainen lämpötila, mikä aikaansaa permeaatioputken emittoiman virtauksen. Kaasulähteenä käytetystä permeaatioputkesta permeoituva kaasumäärä voidaan laskea käytettyjen virtausnopeuksien avulla tai gravimetrisesti. (KIN-TEK Laboratories, 2011; Ilmatieteen laitos, 2014). Permeaatiouunina käytettiin KIN-TEK:n FlexStream™ -laitetta (kuva 4).



KUVA 4. FlexStream™ -permeaatiouuni (KIN-TEK Laboratories)

Permeaatiouunia testattiin etanolin ja asetaldehydinin kalibrointiin. Kyseiset yhdisteet ovat niin haihtuvia, ettei niitä pysty määrittämään luotettavasti tarvittaviin kalibrointeihin metanoliin valmistetusta kantaliuoksesta.

## 5 TYÖN SUORITUS

### 5.1 Analyysilaitteisto ja ajo-olosuhteet

Kylmäkuivaimena käytettiin Electric Gas Cooler Series EC versio EC30:sta. Kuivaimen kylmäsuorimien lämpötilat olivat noin 5 °C ja -25 °C. Kylmäkuivaimen läpi kulki paineilmavirtaus.

Termodesorptorina toimi Markes Internationalin Unity 2, johon oli liitetty Air Server-laitte jatkuvatoinista näytteenottoa varten. Näytteenottolinjaa huuhdeltiin yhden minuutin ajan analysoitavalla näytteellä 20 ml/min virtauksella ja näyte ohjattiin ulos split-linjan kautta. Ennen näytteenottoa näytteenottolinjalle tehtiin vuototesti, joka kesti yhden minuutin. Näytteenottoaika vaihteli eri testeillä, ulkoilmamittauksia tehtäessä se oli 30 minuuttia. Kylmäluokkuna käytettiin Markesin U-T15ATA-2S:a ja sen näytteenottovirtaus oli 30 ml/min. Kylmäluokun lämpötila oli -30 °C ja se kuumennettiin 300 °C:een. Desorptioaika oli yksi minuutti. Näytteenoton jälkeen näytteenottolinjaa puhdistettiin kantajakaasuna käytetyllä heliumilla (puhtaus 5.6) yhden minuutin ajan 10 ml/min virtausnopeudella ja kylmäluokkua puhdistettiin minuutin ajan 20 ml/min virtauksella. Kylmäluokun ja kaasukromatografian välinen linjasto huuhdeltiin minuutin ajan heliumilla ennen injektointia 20 ml/min virtauksella.

Kaasukromatografina käytettiin Agilent Technologies 7890 -laitetta. Kantajakaasuna toimi helium. Kolonnina oli 60 metriä pitkä kolonni, jonka stationäärifaasi oli pooliton DB5-MS, halkaisija 0,235 mm ja stationäärifaasin paksuus 1 µm. Kolonnin alkulämpötilana oli 50 °C, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin 4 °C/min 150 °C:een asti. Tämän jälkeen lämpötila nousi 8 °C/min, kunnes lämpötila oli 250 °C. Analyysin kesto oli yhteensä 37,5 minuuttia.

Massaspektrometrinä oli Agilent Technologies 5975C VL MSD. Massaspektrometrin siirtolinjan lämpötila oli 150 °C ja ionilähteen lämpötila 230 °C. Näytteet analysoitiin sekä SCAN- että SIM-menetelmillä ja tulokset käsiteltiin Chemstation-ohjelmalla. Kuvassa 5 on esitelty käytetty TD-GC-MS -laitteisto.



KUVA 5. TD-GC-MS -laitteisto

## 5.2 Tutkitut yhdisteet

Testeissä käytetyt OVOC-yhdisteet ovat karbonyyleja ja alkoholeja. Työn alussa tutkittavia yhdisteitä oli lähes kolmekymmentä, mutta työn edetessä osa yhdisteistä karsittiin. Monilla analyyteillä oli sama retentioaika tai sama molekyyli massa, joten yhdisteiden erottaminen oli haastavaa. Lisäksi niiden ilmapitoisuuksien tiedettiin olevan hyvin pieniä. Taulukossa 1 on esitelty tutkittavien yhdisteiden nimet, molekyyli massat, rakennekaavat, retentioajat sekä kvantitointi- ja tunnistusionit. Retentioajat saatiin selville analysoimalla kantaliuosnäyte SCAN-menetelmällä.

TAULUKKO 1. Opinnäytetyössä tutkitut yhdisteet ja niiden ominaisuudet

yhdiste	molekyylimassa [g/mol]	rakennekaava	retentio- aika [min]	kvantitointi- ioni [m/z]	tunnistus- ioni [m/z]
asetaldehydi	44,053	CH <sub>3</sub> CHO	5,261	29	43
etanoli	46,068	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	5,781	31	46
asetoni	58,08	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	6,239	58	57
propanaali	58,08	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	6,239	58	57
butanaali	72,11	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO	8,172	72	57
2-metyyli-3- buten-2-oli	86,132	CH <sub>2</sub> =CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	8,678	71	59
1-penten-3-ol	86,13	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH CH <sub>2</sub>	10,927	57	55
pentanaali	86,13	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHO	11,524	58	57
tolueeni	92,14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	14,784	91	92
butyyliasettaatti	116,16	CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	16,298	56	57
heptanaali	114,19	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHO	18,573	56	57
6-metyyli-5- hepten-2-oni	126,20	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	25,744	69	108
1-okten-3-oli	128,21	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH (OH)CH=CH <sub>2</sub>	25,647	57	67
oktanaali	128,21	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CHO	26,686	57	56
heksyyliasettaatti	144,21	CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	26,692	56	61
nonanaali	142,24	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CHO	31,056	57	98
nopinoni	138,21	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	31,909	83	81
dekanaali	156,27	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CHO	33,159	57	55
undekanaali	170,29	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CHO	35,954	57	82

### 5.3 Kantaliuksen valmistus

Validointitestit suoritettiin metanoliin valmistetulla kantaliuksella. Erlenmeyerpulloon, jonka tilavuus oli 50 ml, kaadettiin noin 20 ml metanolia. Pullo laitettiin analyysivaa'alle ja vaa'an nollauksen jälkeen pulloon pipetoitiin pasteuripipetillä kaksi pisaraa jokaista standardiin lisättävää yhdistettä. Kahden pisaran massa on lähes jokaisella tutkittavalla yhdisteellä yli 20 mg, joka on analyysivaa'an tarkkuusalue. Erlenmeyerpulloon sisältö huuhdeltiin 50 millilitran mittapulloon ja tasattiin metanolilla. Mittapullo käärrittiin alumiinifolioon ja vietiin kylmiöön tasoittumaan. Alumiinifolion avulla pyrittiin ehkäisemään yhdisteiden reagoimista luonnonvalon vaikutuksesta. Seuraavana päivänä liuos oli käyttövalmis.

Valmistetusta kantaliuoksesta tehtiin standardilaimennokset, joita käytettiin putkistandardikalibroinnissa. Laimennoksia tehtiin viisi kappaletta, joista standardi A ja B valmistettiin 100 millilitran mittapulloon pipetoimalla 0,5 ja 2,5 millilitraa kantaliuosta. Standardit C, D ja E puolestaan valmistettiin 10 millilitran mittapulloihin ja niihin pipetoitiin 0,5; 1 ja 2 millilitraa kantaliuosta. Tasaus suoritettiin metanolilla.

## **5.4 Kalibrointimenetelmät**

### **5.4.1 Kantaliuoksen injektointi kaasuvirtaan**

Kantaliuoksen injektoinnissa kaasuvirtaan injektointiruiskuun otettiin 100 µl valmistettua kantaliuosta ja se injektointipumpun läpi kaasuvirtaan 15 µl/h nopeudella. Injektioruisku toimi injektointipumpun avulla ja yhdestä ruiskullisesta kantaliuosta pystyttiin injektioimaan 80 µl kantaliuosta. Näin ollen yhdestä injektioruiskullisesta saatiin kerättyä viisi analysoitavaa näytettä, jonka jälkeen ruisku oli täytettävä uudelleen.

Kantaliuosnäytteitä kerättiin kalibrointia varten 10, 20, 30, 40 ja 50 minuutin keräysjaksoit. Kantajakaasun virtaus oli 3 l/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja kerätyt näytteet ohjattiin suoraan analyysilaitteistolle. Saaduista tuloksista pyrittiin muodostamaan viiden mittauspisteen kalibrointisuora.

### **5.4.2 Putkistandardi**

Putkistandardit valmistettiin termodesorptterilla puhdistettuihin Tenax-TA/Carbo-B-adsorbenttiputkiin. Putkeen injektointiin sandwich-tekniikalla 5 µl haluttua laimennosta. Injektioruiskuun, jonka tilavuus oli 10 µl, otettiin ensin noin 0,5 µl metanolia. Tämän jälkeen ruiskuun imettiin ilmapatsas siten, että ruiskussa oli 1 µl metanolia ja ilmaa. Seuraavaksi ruiskuun injektointiin 5 µl standardilaimennosta. Lopuksi ruiskuun imettiin ilmapatsas, jonka avulla pystyttiin tarkastamaan ruiskussa olevan oikea tilavuus standardilaimennosta. Koko ruiskun sisältö injektointiin adsorbenttiputkeen, jonka läpi kulki typpikaasuvirtaus (puhtaus 6.0) nopeudella 80 ml/min. Virtaus kulki putken läpi kymmenen minuuttia, jonka aikana standardin liuottimena käytetty metanoli oli haihtunut.

Metanoli on tärkeää saada pois standardista, koska suurina pitoisuuksina metanoli häiritsee analyysiä ja aiheuttaa virheellisiä tuloksia. Putkistandardiputket analysoitiin termodesorpterialla, joka oli konfiguroitu putkiajoja varten. Saaduista tuloksista muodostettiin viiden mittauspisteen kalibrointisuora.

### **5.4.3 Kaasustandardi**

Kaasustandardina käytettiin Helsingin yliopistolta lainattua kalibrointikaasua, joka oli valmistettu Yhdysvaltojen Coloradossa sijaitsevassa Air Environmental Inc – yrityksessä. Standardikaasu sisälsi OVOC-yhdisteitä sekä muita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Kaasu ei kuitenkaan sisältänyt kaikkia samoja analyytteja, joita kantaliuos sisälsi. Kaasustandardin sisältämät yhdisteet on esitelty liitteessä 1.

Kaasustandardia kerättiin kalibrointia varten 10, 20, 30, 40 ja 50 minuutin keräysjaksot. Kaasustandardin virtaus oli noin 5 l/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja kerätyt näytteet ohjattiin suoraan analyysilaitteistolle. Saaduista tuloksista pystyttiin muodostamaan viiden mittauspisteen kalibrointisuora.

### **5.4.4 Permeaatiouuni**

Permeaatiouunin soveltuvuutta kalibrointia varten testattiin muodostamalla etanolille ja asetalddehydille kalibrointisuorat. Kalibrointia varten permeaatiouunin muodostamaa kaasuseosta kerättiin 10, 20, 30, 40 ja 50 minuutin keräysjaksot. Laimennetun kaasun virtausnopeus oli 500 ml/min ja näytteenottovirtaus oli 30 ml/min. Permeaatiouunin lämpötila oli 40 °C. Etanolin permeaatioputken emissionopeus oli 5,06 ng/min ja asetalddehydin 26 ng/min.

## 5.5 Validoinnin suoritus

Nollatasoja tutkittiin analysoimalla vähintään viisi perättäistä nolla-ajoa ja laskemalla saaduille tuloksille keskiarvo. S/N –nollatasot määritettiin jokaiselle tutkitulle yhdisteelle neljästä standardi C:n putkistandardinäytteestä ja saaduista tuloksista laskettiin keskiarvo. Toteamis- ja määrittäysrajat laskettiin S/N-nollatasojen avulla.

Toistettavuutta testattiin kaasustandardilla sekä injektoimalla kantaliuosta kaasuvirtaan. Toistettavuustestejä tehtiin useissa eri ajo-olosuhteissa, joita on käsitelty Tulokset – osuudessa. Toistettavuustesteissä samaa näytettä ajettiin kuusi kertaa peräkkäin.

Kylmäkuivaimen saantotesti suoritettiin ajamalla kantaliuosta vuorotellen ensin kylmäkuivaimen läpi ja sitten suoraan TD-GC-MS:lle. Saantotulokseksi laskettiin viiden saannon keskiarvo. Otsonin poistomenetelmän testaukseen liittyvät saantotestit suoritettiin samalla periaatteella.

## 5.6 Ulkoilmamittaukset

Ulkoilmamittausten tarkoituksena oli kartoittaa, pystytäänkö kehitettyä menetelmää käyttämään OVOC-yhdisteiden pitoisuusvaihteluiden seuraamiseen kaupunki-ilmasta. Vertailun vuoksi ulkoilmanäytteistä tutkittiin myös muita VOC-yhdisteitä. Mittaukset suoritettiin Ilmatieteen laitoksen katolla jatkuvatoimisella TD-GC-MS-laitteistolla. Ilman kosteuden poistamiseen käytettiin kylmäkuivainta ja otsonin poistossa käytettiin otsonin poistoputkea. Näytelinjana käytettiin seitsemän metriä pitkää teräsputkea, jonka ulkohalkaisija oli 6,35 mm. Teräsputken toinen pää oli sijoitettu Ilmatieteen laitoksen kattoterassille, ja putken suuaukko oli suojattu muovikuvulla. Putken toinen pää oli liitetty kylmäkuivaimen. Käytetty teräsputki oli ruostumatonta 304-lajin terästä, joka oli lämmitetty 70 °C:een. Lämmityksen tarkoituksena oli estää näytteen jääminen linjaston seinämiin.

Ulkoilmaa pumpattiin näytelinjalta kylmäkuivaimelle virtauspumpun avulla, jonka virtausnopeus oli säädetty n. 3 l/min. Kylmäkuivaimen jälkeen näyte kuljetettiin teflonputkea pitkin otsonin poistoputkeen, jonka läpi kulkevan virtauksen nopeudeksi oli asetettu 0,8 l/min (Hellén 2012, 35-40). Tämän jälkeen termodesorpterin pumppu imi näyt-

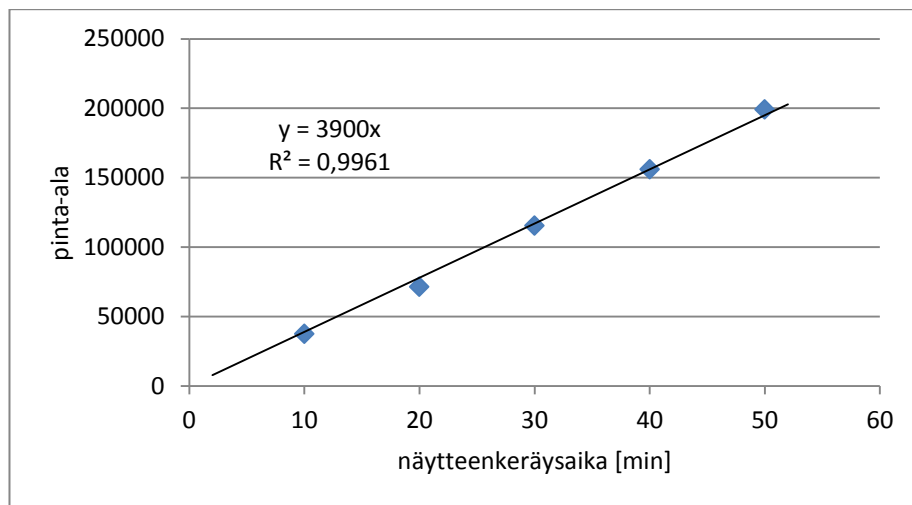
teen laitteiston kylmäloukulle 30 ml/min nopeudella. Kylmäloukun lämpötilana käytettiin -30 °C:ta. Kyseinen lämpötila soveltuu erityisesti haihtuvimpien yhdisteiden määrittämiseen.

Ulkoilmamittauksia varten tehtiin kalibroinnit sekä OVOC- että VOC-standardiliuoksilla ja kalibroinneissa käytettiin putkistandardimenetelmää. Ulkoilmamittauksia tehtiin kaksi neljän päivän jaksoa ja yksi seitsemän päivän jakso. Ennen uuden mittausjakson aloittamista suoritettiin uudet kalibroinnit. Ulkoilmanäytteitä kerättiin 30 minuutin ajan kerran tunnissa jokaisessa mittausjaksossa.

## 6 TULOKSET

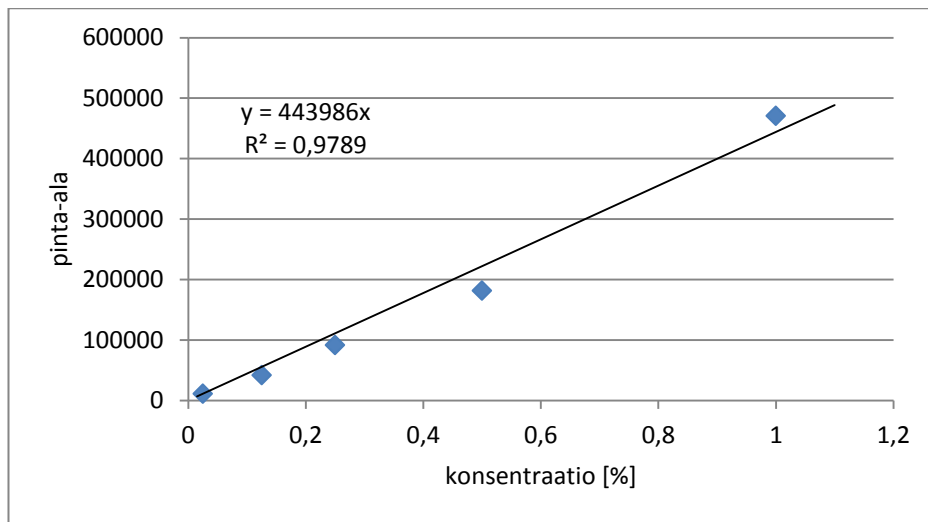
### 6.1 Kalibrointimenetelmien vertailu

Kalibrointimenetelmiä testattaessa havaittiin, että kaasustandardia käyttämällä yhdisteiden kalibrointisuorille saadaan parhaat lineaarisuudet ja korrelaatiokerroinlukemat. Kuviossa 7 on esitelty kaasustandardin avulla muodostettu kalibrointisuora asetonille.



KUVIO 7. Asetonin kalibrointisuora, kun käytetty kaasustandardia

Putkistandardimenetelmällä saatiin lähes yhtä hyviä tuloksia kuin kaasustandardia käyttämällä. Tulokset eivät kuitenkaan ole täysin vertailukelpoisia, koska kaasustandardissa ja putkistandardissa oli vain kaksi samaa yhdistettä (asetoni/propanaali ja tolueni). Kuviossa 8 on esitelty putkistandardimenetelmää käyttämällä asetonipropanaalille muodostettu standardisuora. Asetonilla ja propanaalilla on sama retentioaika, joten piikin oletetaan sisältävän molemmat yhdisteet.



KUVIO 8. Asetonin/propanaalin kalibrointisuora putkistandardimenetelmällä

Kuviosta 8 havaitaan, että kalibrointisuoran pisteet poikkeavat origon kautta kulkevalta suoralta enemmän kuin kaasustandardin kalibrointisuorassa, ja näin ollen korrelaatiokerroin on huonompi. Putkistandardimenetelmää käytettäessä on aiemmin havaittu, että kalibroitavien yhdisteiden vaste on suhteessa suurempi suuremmille pitoisuuksille ja tämä on havaittavissa myös kuviossa 8. Syytä tähän ei ole vielä löydetty.

Kantaliuoksen injektointi kaasuvirtaan ei sovellu kalibrointiin. Huonot tulokset kalibrointitesteissä johtuivat injektoinnin aiheuttamasta virheestä. Injektointiruiskua asetettaessa mäntää vasten t-liitokseen pääsee jo hieman kantaliuosta, josta aiheutuu virhettä ensimmäisen näytteen tulokseen. Teoriassa olisi pitänyt olla myös mahdollista, että yhdestä ruiskullisesta kantaliuosta pystyisi keräämään viisi analysoitavaa näytettä. Hypoteesina oli myös, että analyytteja kertyy näytelinjastoihin ja näytteiden pitoisuudet kasvaisivat. Näin ei kuitenkaan käytännössä ollut, sillä jo kolmannen tai viimeistään neljännen näytteen kohdalla analyyttien pitoisuus alkoi pienentyä merkittävästi. Saaduista kalibrointituloksista pystyttiin muodostamaan korkeintaan kolmen kalibrointipisteen suoria, joita ei voida pitää tarpeeksi luotettavina kalibrointeihin. Yksi syy huonoihin tuloksiin saattoi olla, ettei injektoitu kantaliuos sekoittunut tasaisesti kantajakaasuun. Sekoituskammion lisääminen linjastoon saattaisi olla yksi mahdollinen apukeino.

Liitteessä 2 on esitelty putki- ja kaasustandardimenetelmillä kalibroitujen yhdisteiden kalibrointisuorat, joita ei ole esitelty tässä luvussa.

## 6.2 Nollatasot

Kuten oletuksena oli, nollatasoja ei löydetty kaikille yhdisteille. Nollatasoja testattaessa oltiin kiinnostuneita erityisesti siitä, kuinka suuret nollatasot olivat kylmäkuivaintesteissä sekä ulkoilmamittauksissa. Kaikille yhdisteille ei esiinny laitteistoon kertyvää taustapitoisuutta, joten nollatasoja tarkasteltiin myös signaali/kohinasuhteen (S/N) avulla.

Taulukossa 2 on esitelty nolla-ajoissa ilmenneet yhdistekohtaiset nollatasot kylmäkuivaintesteissä, kun kantajakaasun virtaus oli 3 l/min, injektointilavuus 15 µl/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 45 min. Taulukossa 2 on myös esitelty ulkoilmamittauksissa havaitut nollatasot sekä S/N –nollatasot.

TAULUKKO 2. Nollataso –testien tulokset

<b>analyytti</b>	<b>[ng/näyte] kylmäkuivain</b>	<b>[ng/näyte] S/N</b>	<b>[ng/näyte] ulkoilma</b>
etanoli	x	0,80	0
asetaldehydi	x	0,25	0
propanaali/asetoni	0,66	0,27	-
butanaali	0,77	0,37	0
2-metyyli-3-buten-2-oli	1,19	0,09	0
1-penten-3-oli	1,80	0,9	0
pentanaali	1,92	0,36	0
heksanaali	x	x	0
1-pentanol	1,66	x	x
3-metyyli-2-buten-1-oli	4,12	x	x
tolueeni	1,66	0,04	0
butyyliasettaatti	0,04	0,25	0
cis-3-heksen-1-oli	5,55	x	x
cis-2-heksen-1-oli	2,84	x	x
cis-3-heksenylyli	3,43	x	x
trans-2-heksenylyliasettaatti	4,05	x	x
1-okten-3-oli	x	0,51	0
6-metyyli-5-hepten-2-oni	x	0,75	0
nonanaali	7,11	x	0
nopinoni	4,48	0,16	0
dekanaali	4,68	0,12	0
undekanaali	9,85	0,23	0

x = ei ole määritetty

Taulukossa 2 esiteltyjen tulosten pohjalta voidaan havaita, että kylmäkuivaintestissä esiintyneet nollatasot olivat suurempia kuin S/N-nollatasot tai ulkoilmamittauksien nol-

latasot. Yhtenä syynä tähän voi olla testeissä käytetty paineilma, joka saattaa sisältää mitattuja yhdisteitä.

S/N-nollatasot määritettiin putkistandardeista C-standardin pitoisuustasolla kun taas kylmäkuivaimen nollanäytteiden analysoinnissa käytettiin tekniikkaa, jossa kantaliuosta injektointiin kaasuvirtaan. Putkistandardinäytteillä esiintyi huomattavasti vähemmän taustakohinaa kuin kaasuvirtaan injektoidulla näytteillä, mikä selittää matalammat S/N-nollatasot.

Ulkoilmamittauksista havaittiin, että tutkituilla yhdisteillä ei juurikaan esiintynyt nollatasoja. Tästä syystä ulkoilmassa esiintyneet nollatasot on merkitty taulukkoon nolliksi. Poikkeuksena oli kuitenkin propanaali/asetoni, jota esiintyi tuloksissa koko ajan melko tasaisesti muiden yhdisteiden pitoisuuksien vaihdellessa. Saatujen mittausten perusteella ei kuitenkaan pystytty arvioimaan propanaali/asetonin varsinaista nollatasoa.

### **6.3 Toteamis- ja määrittämisrajat**

Toteamis- ja määrittämisrajat määritettiin taulukossa 2 esitettyjen S/N-suhteella laskettujen nollatasojen avulla. Saadut toteamis- (LOD) ja määrittämisrajat (LOQ) ovat nähtävissä taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Analyttikohtaiset toteamis- ja määritysrajat pitoisuustasolla C

<b>analyytti</b>	<b>LOD [ng/näyte]</b>	<b>LOQ [ng/näyte]</b>
etanoli	2,4	8,0
asetaldehydi	0,8	2,5
propanaali	0,8	2,7
butanaali	1,1	3,7
2-metyyli-3-buten-2- oli	0,3	0,9
1-penten-3-oli	0,3	0,9
pentanaali	1,1	3,6
tolueeni	0,1	0,4
butyyliasettaatti	0,8	2,5
1-okten-3-oli	1,5	5,1
6-metyyli-5-hepten-2- oni	2,3	7,5
nopinoni	0,5	1,6
dekanaali	0,4	1,2
undekanaali	0,7	2,3

Tuloksista voidaan havaita, että toteamis- ja määritysrajat olivat pääsääntöisesti melko pieniä. Etanolilla, butanaalilla, pentanaalilla, 1-okten-3-olilla ja 6-metyyli-5-hepten-2-onilla rajat olivat hieman suurempia. Näillä yhdisteillä esiintyi melko paljon taustakohinaa, mikä näkyy sekä nollatasoissa että toteamis- ja määritysrajoissa.

#### 6.4 Toistettavuustestit

Toistettavuutta testattiin kaasustandardilla sekä injektoimalla kantaliuosta kaasuvirtaan. Menetelmien välillä havaittiin huomattavia eroja. Kaasustandardin sisältämille analyteille saatiin selkeästi pienemmät suhteellisen keskihajonnan lukemat, joiden avulla voidaan arvioida toistettavuutta (taulukko 4).

TAULUKKO 4. Kaasustandardin toistettavuuden arviointi suhteellisen keskihajonnan (RSD-%) avulla. Kaasustandardin virtaus noin 5 l/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 40 min

analyytti	ka [ng/näyte]	s [ng/näyte]	RSD-%
metanoli	46,9	3,2	7
etanoli	35,0	3,2	9
asetaldehydi	41,6	3,1	7
asetoni	36,9	3,7	10
isopreeni	31,9	3,2	10
metyylivinyylketoni	32,6	3,6	11
metyylietyylketoni	33,2	3,2	10
heksanaali	35,2	4,0	11
tolueeni	32,6	3,4	11
$\alpha$ -pineeni	53,7	10,6	20

Riittävänä toistettavuuden merkinä on pidetty sitä, että RSD-% on alle 20. Taulukosta 4 havaitaan, että toistettavuus oli kaasustandardin yhdisteille  $\alpha$ -pineeniä lukuun ottamatta alle 20 %. Kantaliuosta kaasuvirtaan injektoidessa toistettavuus oli taas lähes poikkeuksetta yli 20 %. Toistettavuustestejä tehtiin kaasuvirtaan injektoidessa erilaisilla kantajakaasun virtausnopeuksilla, injektointitilavuuksilla ja näytteen keräysajoilla. Testeillä havaittiin, että paras toistettavuus kantaliuosta kaasuvirtaan injektoidessa saatiin olosuhteiden ollessa samat kuin taulukossa 5.

TAULUKKO 5. Kantaliuoksen kaasuvirtaan injektoinnin arviointi RSD-%:lla. Kantajakaasuvirtaus 1 l/min, injektointitilavuus 15  $\mu$ l/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 30 min

analyytti	ka [ng/näyte]	s [ng/näyte]	RSD-%
propanaali/asetoni	18,7	4,6	25
butanaali	12,1	3,1	26
2-metyyli-3-buten-2-oli	16,7	4,2	25
1-penten-3-oli	15,9	3,8	24
pentanaali	15,4	4,1	27
heksanaali	25,4	4,8	19
tolueeni	14,6	3,8	26
butyyliasetaatti	19,0	6,5	34
heptanaali	14,4	2,5	18
1-okten-3-oli	26,5	7,7	29
6-metyyli-5-hepten-2-oli	27,9	7,4	26
oktanaali	64,0	8,8	14
nonanaali	12,5	1,2	9
nopinoni	51,6	11,6	23
dekanaali	92,5	34,5	37
undekanaali	109,9	48,8	44

Toistettavuus saatiin paremmaksi, kun tulokset normitettiin tolueenin suhteen. Useiden jo pitkään käytössä olleiden menetelmien perusteella käytetyn laitteiston tiedettiin soveltuvan hyvin tolueenin mittaamiseen. Tolueenin suhteen normittamisella tarkoitetaan sitä, että tolueenin arvon oletetaan olevan vakio ja muiden analyyttien tulokset suhteutetaan tolueenin mukaan. Tuloksista havaitaan, että tolueenia kevyemmät yhdisteet saavat tällä menetelmällä tarkasteltuna hyvän toistettavuuden ( $RSD < 8 \%$ ). Tulokset on esitelty taulukoituna liitteessä 3. Tolueenilla normittamisen ajateltiin poistavan tuloksista injektointitekniikan aiheuttaman vaihtelun, joka muodostuu kantaliuoksen huonosta sekoittumisesta kaasuvirtaan.

Liitteessä 4 on taulukoituna tulokset, kun kantajakaasun virtaus oli 3 l/min, injektointilavuus 15  $\mu$ l/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 45 min. Tässä mittauksessa RSD-% oli pienimmillään 15 ja suurimmillaan 67.

Testejä tehtiin myös ajamalla kantaliuosta kylmäkuivaimen läpi. Taulukossa 6 on esitelty toistettavuustestien tulokset, kun näytettä on ajettu samoissa olosuhteissa sekä suoraan analyysilaitteistolle että kylmäkuivaimen läpi. Kantajakaasun virtaus oli 3 l/min, injektointilavuus 15  $\mu$ l/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 45 min.

TAULUKKO 6. Toistettavuus, kun kantaliuosta on ajettu sekä kylmäkuivaimen läpi että suoraan analyysilaitteistolle samoissa ajo-olosuhteissa

	suoraan	kuivain	suoraan	kuivain	suoraan	kuivain
analyytti	ka [ng/näyte]	ka [ng/näyte]	s [ng/näyte]	s [ng/näyte]	RSD	RSD
propanaali	41,0	96,8	8,0	7,1	20%	7%
butanaali	34,7	78,9	10,2	9,5	30%	12%
2-metyyli-3-buten-2-oli	49,2	107,1	16,4	23,0	33%	21%
1-penten-3-oli	87,2	194,0	33,9	46,9	39%	24%
pentanaali	64,1	162,1	25,8	21,0	40%	13%
1-pentanol	95,7	176,0	39,7	53,0	41%	30%
3-metyyli-2-buten-oli	85,5	115,5	34,5	33,8	40%	29%
tolueeni	53,7	125,8	20,7	14,1	39%	11%
trans-3-heksen1-oli	93,1	147,4	38,1	51,3	41%	35%
cis-3-heksen-1-oli	124,4	190,3	55,8	51,9	45%	27%
trans-2-heksen-1-oli	83,2	113,3	33,8	33,0	41%	29%
1-heksanol	130,4	160,4	60,6	56,5	47%	35%
cis-2-heksen-1-oli	134,1	129,4	60,1	66,7	45%	52%
1-okten-3-oli	32,9	58,3	5,1	16,5	16%	28%
cis-3-heksenyliasettaatti	24,0	17,1	9,9	9,4	41%	55%
nonanaali	19,2	46,3	5,0	13,7	26%	30%
nopinoni	266,9	343,2	115,4	107,2	43%	31%
dekanaali	13,1	27,2	4,7	10,4	36%	38%

Taulukon 6 tuloksista voidaan havaita, että kuivaimen läpi kulkeneille näytteille saatiin parempi toistettavuus. Laboratorion ilmanpaine ja -kosteus vaikuttavat näytteen kosteuteen ja kylmäkuivaimen läpi kulkeutuneesta näytteestä kosteus on saatu eliminoitua, mikä näkyy parempana toistettavuutena. Kylmäkuivaimen läpi kulkiessaan injektioitu kantaliuos ehtii myös sekoittua paremmin kantajakaasuun.

## 6.5 Epävarmuus eri menetelmillä

Epävarmuutta tarkasteltiin sekä putkistandardin että kaasustandardin osalta. Putkistandardien epävarmuus määritettiin standardin C pitoisuustasolla. Epävarmuutta laskettaessa huomioitiin massavirtamittarin epävarmuus, putkistandardin valmistuksen aiheuttama epävarmuus, nollatasojen keskihajonta ja toistettavuuden suhteellinen keskihajonta. Kaasustandardin analyyttien epävarmuutta määritettäessä käytettiin samoja parametreja, mutta putkistandardin valmistuksen epävarmuuden tilalla käytettiin kaasustandardin

valmistajan arvioimia epävarmuusarvoja sekä laimennoksen aiheuttamaa virhettä. Taulukossa 7 on esitelty analyttikohtainen epävarmuus putki- ja kaasustandardille sekä permeaatiounissa kalibroiduille etanolille ja asetaldehydille.

TAULUKKO 7. Analyttikohtainen epävarmuus

	<b>Putkistandardi</b>	<b>Kaasustandardi</b>	<b>Permeaatio</b>
<b>analyytti</b>	<b>epävarmuus [%]</b>	<b>epävarmuus [%]</b>	<b>epävarmuus [%]</b>
metanoli	-	8,7	-
etanoli	-	10,4	5,1
asetaldehydi	-	8,7	25,0
propanaali/asetoni	25,6	11,3	-
butanaali	26,6	-	-
2-metyyli-3-buten-2-oli	25,6	-	-
1-penten-3-oli	24,7	-	-
pentanaali	27,6	-	-
tolueeni	26,6	12,2	-
butyyliasetaatti	34,5	-	-
1-okten-3-oli	29,6	-	-
6-metyyli-5-hepten-2-oni	26,6	-	-
nopinoni	10,7	-	-
dekanaali	37,5	-	-
undekanaali	44,4	-	-
isopreeni	-	11,3	-
metyylinvinyliketoni	-	12,2	-
metyylietyyliketoni	-	11,3	-
heksanaali	-	12,2	-

Saaduista tuloksista huomataan, että kaasustandardin yhdisteillä on selkeästi pienemmät epävarmuusprosentit kuin putkistandardin yhdisteillä. Permeaatiounissa kalibroidulle etanolille saatiin huomattavasti pienempi epävarmuuslukema kuin asetaldehydille. Yksisy asetaldehydin suurempaan epävarmuusarvoon on asetaldehydin kyky läpäistä kylmäloukun adsorbentti, mitä on käsitelty tarkemmin luvussa 6.7.

## 6.6 Saantotestit

### 6.6.1 Kylmäkuivain

Kylmäkuivaimen saantotestissä kantajakaasun virtaus oli 3 l/min, injektointi tilavuus 15 µl/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 45 min Taulukossa 8 on esitelty kylmäkuivaimen saantojen keskiarvot sekä minimi- ja maksimiarvot, joista nähdään kuinka paljon tulokset ovat poikenneet toisistaan.

TAULUKKO 8. Analyyttikohtaiset kylmäkuivaimen saantojen keskiarvot, keskihajonnat sekä mini- ja maksimiarvot prosentteina

<b>analyytti</b>	<b>ka</b>	<b>min</b>	<b>max</b>
propanaali	95%	52%	149%
butanaali	97%	67%	120%
2-metyyli-3-buten-2-oli	103%	85%	113%
1-penten-3-oli	103%	82%	119%
pentanaali	106%	67%	120%
1-pentanoli	106%	90%	129%
3-metyyli-2-buten-1-oli	103%	92%	108%
tolueeni	102%	83%	120%
trans-3-heksen-1-oli	96%	78%	114%
cis-3-heksen-1-oli	99%	82%	114%
trans-2-heksen-1-oli	98%	73%	125%
1-heksanoli	102%	74%	120%
cis-2-heksen-1-oli	110%	78%	140%
cis-3-heksenylyli	83%	46%	124%
nonanaali	103%	49%	123%
nopinoni	82%	18%	121%
dekanaali	129%	101%	157%
verbenoni	141%	112%	159%

Saantoprosenttien keskiarvot olivat lähellä 100 %:a, vaikka minimi- ja maksimiarvot poikkesivat suuresti toisistaan. Näytteenotto- ja injektointitekniikkana käytettiin kaasuvirtaan injektointia, jonka voidaan olettaa olevan yksi syy heitteleviin saantoprosentteihin. Saantoa

testatessa havaittiin myös, että saannot olivat parempia injektointinopeuden ollessa 15 µl/h verrattuna 30 µl/h nopeuteen. Kylmäkuivain vaihtaa jäähdytyskammiota kolmen tunnin välein, mikä on myös voinut vaikuttaa osaltaan negatiivisesti tuloksiin.

### 6.6.2 Otsonin poistoputki

Otsonin poistomenetelmää testattaessa kantajakaasun virtausnopeus oli 3 l/min, injektointitulavuus 15 µl/min, otsonin poistoputken läpi kulkeva virtaus 1 l/min, näytteenot-  
tovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 30 minuuttia. Taulukossa 9 on esitelty testis-  
tä saadut tulokset.

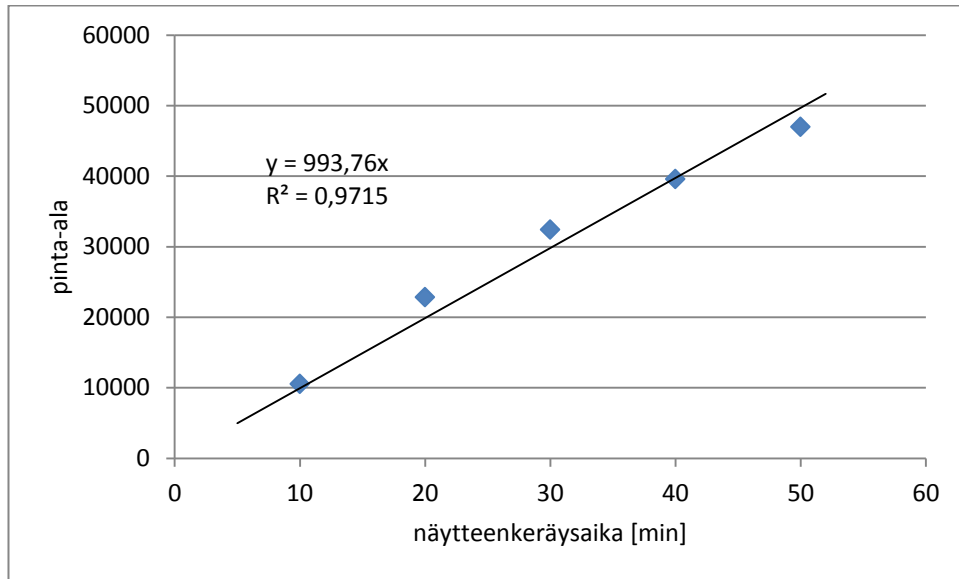
TAULUKKO 9. Otsonin poistomenetelmätestin analyyttikohtaiset saannot sekä saanto-  
jen minimi- ja maksimiarvot

<b>analyytti</b>	<b>ka</b>	<b>min</b>	<b>max</b>
propanaali/asetoni	98 %	88 %	103 %
butanaali	98 %	82 %	106 %
2-methyl-3-buten-2-ol	96 %	86 %	104 %
1-penten-3-ol	96 %	88 %	104 %
pentanaali	96 %	86 %	104 %
tolueeni	95 %	89 %	99 %
butyyliasetaatti	97 %	91 %	103 %
1-okten-3-oli	101 %	69 %	156 %
6-metyyli-5-hepten-2-oni	109 %	100 %	118 %
nopinoni	100 %	83 %	122 %
dekanaali	115 %	51 %	193 %
undekanaali	174 %	56 %	431 %

Taulukosta 9 havaitaan, että dekanaalia ja undekanaalia lukuun ottamatta saannot ovat lähellä 100 %:a. Tuloksista näkyy myös, että kevyet analyytit läpäisevät otsonin poisto-  
putken paremmin kuin suuremmat yhdisteet. Saatujen tulosten perusteella otsonin pois-  
toputkea voidaan käyttää valittujen OVOC-yhdisteiden analysoimisessa.

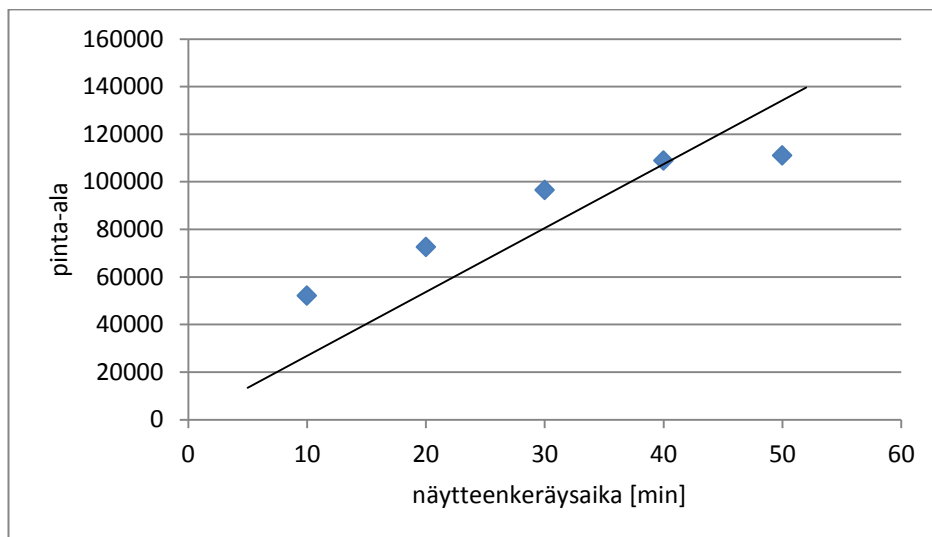
### 6.7 Permeaatiounin testaus

Permeaatiounin testauksessa määritettiin kalibrointisuorat etanolille ja asetaldehydille, joita ei pystytä määrittämään luotettavasti kantaliuoksesta. Kuvioissa 9 ja 10 on esitelty etanolin ja asetaldehydinin origon kautta kulkevat kalibrointisuorat, joiden avulla pyrittiin kartoittamaan permeaatiounin soveltuvuutta kyseisten yhdisteiden kalibrointiin.



KUVIO 9. Etanolin kalibrintisuora, kun käytössä permeaatiouuni

Kuviosta 9 voidaan havaita, että etanolin kalibrintisuoran korrelaatiokerroin on lähellä lukua 1. Testin perusteella permeaatiouunia voidaan pitää soveltuvana etanolin kalibrintiin.



KUVIO 10. Asetaldehydin kalibrintisuora, kun käytössä permeaatiouunia

Asetaldehydin muodostama kalibrintisuora ei ollut lineaarinen nollan kautta, eikä sitä näin ollen voida pitää luotettavana (kuvio 10). Laboratorion aiemmissa testeissä on havaittu, että osa haihtuvista yhdisteistä reagoi kylmäloukun adsorbentin kanssa. Tämä on havaittu kalibrintisuorien kaartumisessa logaritmisesti. Asetaldehydi on yhdisteenä niin haihtuva, että se läpäisee kylmäloukun adsorbentin 30 minuutin keräysjakson jäl-

keen. Tästä voidaan päätellä, että asetaldehydi vaatii kylmäloukkuun vahvemman adsorbentin kuin käytetyn Tenax-TA:n tai vaihtoehtoisesti lyhyemmän näytteenkeräysajan.

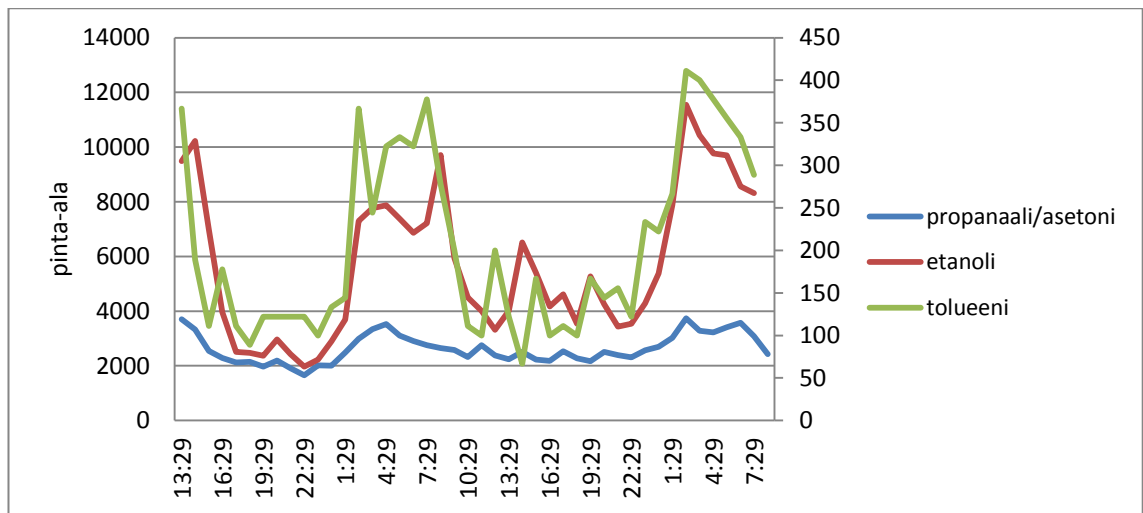
Myöhemmin havaittiin, että asetaldehydin emissionopeus oli ollut huomattavasti pienempi kuin sen oletusnopeus. Permeaatioputkessa oli jäljellä enää hyvin vähän asetaldehydiä, mikä on myös voinut vaikuttaa negatiivisesti kalibrointituloksiin.

## 6.8 Ulkoilmamittaukset

Ulkoilmamittauksissa havaittiin, että ilman OVOC-pitoisuudet ovat hyvin pieniä. Monet yhdisteistä eivät ylittäneet määrittämissä rajoja. Tämä oli kuitenkin odotettavissa, koska mittaukset suoritettiin kesällä, jolloin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksien tiedetään olevan pieniä. Lisäksi mittaukset tehtiin korkealla talon katolla, jossa ilman oletetaan olevan puhtaampaa.

Mittausjaksoissa havaittiin eroavaisuuksia. Ensimmäisen mittausjakson aikana sää oli suurimmilta osin sateinen ja pilvinen, mikä näkyi yhdisteiden pieninä pitoisuuksina. Kolmannen mittausjakson aikana paistoi aurinko ja lämpötila oli lähes päivittäin +30°C. Tämän mittausjakson aikana yhdisteitä erottui huomattavasti enemmän, koska OVOC-yhdisteitä muodostuu ilmassa VOC-yhdisteistä auringonvalon vaikutuksesta.

Ulkoilmamittausten tärkein tavoite oli selvittää, pystytäänkö kehitetyllä menetelmällä ja käytössä olevalla laitteistolla seuraamaan OVOC-yhdisteiden pitoisuusvaihteluita. Kuviossa 11 on esitelty asetoni/propanaalin, etanolin ja tolueenin pitoisuusvaihteluita kahden vuorokauden ajalta.



KUVIO 11. Asetoni/propanaalin, etanolin ja tolueenin pitoisuuksien vaihteluita

Kuviosta 11 voidaan havaita, että yhdisteiden pitoisuudet vaihtelevat vuorokauden ajasta riippuen. Käytettyä menetelmää voidaan pitää soveltuvana OVOC-yhdisteiden määrittämiseen, koska sen avulla pystytään kartoittamaan pitoisuusvaihteluita.

## 7 POHDINTA

Analyysilaitteistona käytetty TD-GC-MS –kokoonpano on yleisin käytetty laiteyhdistelmä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrittämisessä. OVOC-yhdisteiden mittauksessa laitteiston käyttö on kuitenkin ollut harvinaisempaa. Tässä opinnäytetyössä laitteiston yhteyteen liitettiin otsonin poistoputki ja kylmäkuivain. Kyseisiä laitteita ei ole aiemmin hyödynnetty OVOC-yhdisteiden tutkimisessa. Otsonin poistoputken ja kylmäkuivaimen soveltuvuutta OVOC-yhdisteiden määrittämiseen tutkittiin saantotestien avulla. Otsonin poistoputkenä käytetyn teräsputken havaittiin päästävän hyvin lävitse suurimman osan yhdisteistä, ainoastaan suurimmille yhdisteille (dekanaali ja undekanaali) saantoprosentit olivat huonoja. Kylmäkuivaimen saantotestin tulokset eivät olleet aivan yhtä hyviä. Vaihteleviin saantoihin on voinut vaikuttaa merkittävästi näytteiden kaasuvirtaan injektointi sekä kolmen tunnin välein tapahtuva kylmäormen vaihto. Jatkossa kylmäkuivaimen toimintaan voisi tutustua vielä tarkemmin parempien saantotulosten takaamiseksi esimerkiksi käyttämällä testeissä kalibrointikaasua.

Validointitestien toteuttaminen oli haasteellista injektointisysteemin takia. Jo tutkimuksen alkuvaiheissa havaittiin, että käytetty kaasuvirtaan injektointi ei sovellu kalibrointi- tai näytteensyöttötekniikaksi kehitetylle menetelmälle. Testit suoritettiin tästä huolimatta kyseisellä tekniikalla, koska vaihtoehtoista tekniikkaa ei ollut käytettävissä. Virhettä kaasuvirtaan injektoinnissa saattoi aiheuttaa kantaliuoksen epätasainen sekoittuminen kantajakaasuun. Injektointisysteemiin voisi liittää esimerkiksi sekoituskammion, jonka avulla kantaliuoksen ja kantajakaasun voi saada sekoittumaan paremmin toisiinsa.

Helsingin yliopistolta lainattu standardikaasu osoittautui toimivaksi kalibrointiin. Standardikaasun sisältämille yhdisteille saatiin huomattavasti parempi toistettavuus kuin kantaliuoksen komponenteille. Vaikka kalibrointikaasu sisälsi vain kolme samaa yhdistettä kuin käytetty kantaliuos, saaduista tuloksista voidaan havaita standardikaasun toimivuus. Standardikaasun saatavuus on huono ja sen vertaaminen muihin kalibrointimenetelmiin oli tärkeä osa tätä opinnäytetyötä. Kalibrointimenetelmien testaamisen perusteella kalibrointikaasulla saadaan aikaan luotettavin kalibrointi ja näin ollen sen käyttäminen olisi tärkeää. Koska opinnäytetyön validointitestit suoritettiin kaasuvirtaan injektointi –tekniikalla, täytyy validointi suorittaa uudestaan kaasustandardilla.

Permeaatiouunin soveltuvuutta kalibrointeihin tutkittiin etanolin ja asetaldehydinin osalta. Testissä havaittiin kalibroinnin soveltuvan hyvin etanolille. Asetaldehydille pystyttiin muodostamaan permeaatiouunikalibroinnin avulla vain kolmen pisteen kalibrointisuora. Kun asetaldehydiä kerätään yli 30 minuuttia, se pystyy läpäisemään kylmäloukun adsorbentin (kuvio 10). Näin ollen permeaatiouuni soveltuu asetaldehydinin kalibrointiin vain, jos näytteen keräysaika lyhennetään tai kylmäloukun adsorbentti vaihdetaan toiseksi Tenax-TA:n sijaan.

Kaasukromatografissa käytetyn kolonnin stationäärifaasi DB5-MS on pooliton ja se soveltuu hyvin poolittomien yhdisteiden, kuten hiilivetyjen, määrittämiseen (Agilent J & W GC Column Selection Guide 2012). Tässä opinnäytetyössä analysoidut yhdisteet olivat kuitenkin poolisia alkoholeja tai karbonyylejä. Kolonnin poolittomuus on voinut olla yksi virhelähteen aiheuttajista. Jatkossa OVOC-tutkimuksia varten olisi hyvä hankkia yhdisteille spesifioitu kolonni, jossa on poolinen stationäärifaasi, esimerkiksi DB-VRX (Agilent J & W GC Column Selection Guide 2012). Sveitsissä tehdyssä OVOC-tutkimuksessa on puolestaan käytetty CP-Porabond U kolonnia (Legreid ym. 2007b, 7060-7066). Jatkossa voitaisiin myös harkita kylmäloukun adsorbentin Tenax-TA:n vaihtoa, mikä mahdollistaisi haihtuvimpienkin yhdisteiden analysoinnin.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää menetelmä OVOC-yhdisteiden määrittämiseen ja tavoitteena oli pystyä hyödyntämään kehitettyä menetelmää tausta- ja kaupunki-ilmamittauksissa, joissa pyritään seuraamaan muun muassa OVOC-pitoisuuksien vaihtelua. Vaikka validointituloksissa oli paljon heitteleviä tai liian suuria tuloksia, ulkoilmamittauksissa kuitenkin onnistuttiin olosuhteisiin nähden hyvin. Ulkoilmamittauksia suoritettiin kolme eri mittausjaksoa erityyppisissä sääoloissa ja näiden tulosten perusteella pystyttiin havaitsemaan muun muassa etanolin ja propanaalin pitoisuuksien vuorokausivaihteluita. Suoritettujen ulkoilmamittausten perusteella kehitetty menetelmä pystyi toteuttamaan sille asetetut tavoitteet. Menetelmästä saadaan entistä luotettavampia, kun validointitestit on suoritettu uudestaan standardikaasun avulla.

## LÄHTEET

Aakko-Saksa, P., Koponen, P., Rantanen-Kolehmainen, L. & Skyttä, E. 2012. Bensiini-autojen sääntelemättömät pakokaasupäästöt. Ilmansuojeluyhdistys ry:n jäsenlehti 4/2012, 10-15.

Agilent J & W GC Column Selection Guide. 2012. Agilent Technologies. Tulostettu 20.10.2014.

[http://www.chem.agilent.com/Library/catalogs/Public/5990-9867EN\\_GC\\_CSG.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/catalogs/Public/5990-9867EN_GC_CSG.pdf)

A.P. Buck Inc. 2013. The mini-BUCK™ Model M-5. Tulostettu 17.11.2014. <http://www.apbuck.com/shop/item.aspx?itemid=18>

Apel, E. C., Brauers, T., Koppmann, R., Bandowe, B., Bobmeyer, J., Holzke, C., Tillmann, R., Wahner, A., Wegener, R., Brunner, A., Jocher, M., Ruuskanen, T., Spiri, C., Steigner, D., Steinbrecher, R., Gomez Alvarez, E., Müller, K., Burrows, J. P., Schade, G., Solomon, S. J., Ladstätter-Weibenmayer, A., Simmonds, P., Young, D., Hopkins, J. R., Lewis, A. C., Leigred, G., Reimann, S., Hansel, A., Wisthaler, A., Blake, R. S., Ellis, A. M., Monks, P. S. & Wyche, K. P. 2008. Intercomparison of Oxygenated Volatile Organic Compound Measurements at the SAPHIR Atmosphere Simulation Chamber. *Journal of Geophysical Research* 113, 1-24.

Dean, J. 2009. *Extraction Techniques in Analytical Sciences*. Chichester: John Wiley & Sons.

Ehder, T. 2005. *Kemian metrologian opas. Mittatekniikan keskus. Julkaisu J6/2005*. Tulostettu 20.10.2014. [http://www.finas.fi/documents/upload/j6\\_05\\_b5\\_nettiin.pdf](http://www.finas.fi/documents/upload/j6_05_b5_nettiin.pdf)

Haagen-Smit A. J. 1952. Chemistry and Physiology of Los-Angeles Smog. *Industrial & Engineering Chemistry* 44, 1342–1346.

Hanks, J. C. & Louglin, S. O. (toim.) 2011. *Environmental Science Engineering and Technology: Volatile Organic Compounds*. New York: Nova Science Publishers, Inc.

Harris, D. C. 2010. *Quantitative Chemical Analysis*. 8. painos. New York: W.H. Freeman and Company.

Hellén, H., Hakola, H., Laurila, T., Hiltunen, V. & Koskentalo, T. 2002. Aromatic Hydrocarbon and Methyl Tert-butyl Ether Measurements in Ambient Air of Helsinki (Finland) Using Diffusive Samplers. *The Science of the Total Environment* 289, 55-64.

Hellén, H., Hakola, H., Reissell, A. & Ruuskanen, T. M. 2004. Carbonyl Compounds in Boreal Coniferous Forest Air in Hyytiälä, Southern Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 1771-1780.

Hellén, H., Kuronen, P. & Hakola, H. 2012. Heated Stainless Steel Tube for Ozone Removal in the Ambient Air Measurements of mono- and sesquiterpenes. *Atmospheric Environment* 5, 35-40.

Ilmatieteen laitos. 2014. Kalibrointi- ja analyysimenetelmät. Tulostettu 20.10.2014 <http://ilmatieteenlaitos.fi/mittanormaallilaboratorion-menetelmat>

- Ilmatieteen laitos. Alailmakehän otsoni. Tulostettu 27.10.2014.  
<http://ilmatieteenlaitos.fi/alailmakehan-otsoni>
- Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos. Helsinki: Edita Prima Oy.
- KIN-TEK Laboratories. 2011. FlexStream™ Automated Permeation Tube System. Tulostettu 9.11.2014. <http://www.kin-tek.com/pdf/FlexStream.pdf>
- Koppman, R. (toim.) 2007. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Chichester: John Wiley & Sons.
- Legreid, G., Lööv, J., Staehelin, J., Hueglin, C., Hill, M., Buchmann, B., Prevot, A. & Reimann, S. 2007a. Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) at an Urban Background Site in Zurich (Europe): Seasonal variation and Source Allocation. *Atmospheric Environment* 41, 8409–8423.
- Legreid, G., Reimann, S., Steinbacher, M., Staehelin, J., Young, D. & Stemmler, K. 2007b. Measurement of OVOCs and NMHCs in a Swiss Highway Tunnel for Estimation of Road Transport Emissions. *Environmental Science & Technology* 20. 7060-7066.
- Markes International. Air Server - On-line Sampling Module for the UNITY Thermal Desorber. Tulostettu 9.11.2014. <http://www.markes.com/Products/Instrumentation/Air-Server.aspx>
- M&C TechGroup. 2001. Electric Gas Cooler EC 30. Käyttöohje.
- Opetushallitus. Kaasukromatografia. Tulostettu 9.11.2014.  
[http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat\\_2-5\\_kaasukromatografia.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html)
- Pohjola, V. 2008. Laatukäsikirja. Ilmatieteen laitos. TUT/ilmanlaatu ilmakemian laboratorio T097. Versio 14, kopion numero 8.
- Riekkola, M.-L. & Hyötyläinen, T. 2002. Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromi-graatiotekniikat. 2. painos. Helsinki: Yliopistopaino.
- Sheehan, T. L. 2008. Useful GC/MS Sensitivity for Improved Environmental Analyses. Tulostettu 30.10.2014.  
<http://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/seful%20GCMS%20Sensitivity%20for%20Environmental%20Analyses.pdf>
- Singh, H. B., Salas, L. J., Chatfield, R. B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M. J., Field, B. D., Jacob, D. J., Blake, D., Heikes, B., Talbot, H., Sachse, G., Crawford, J. H., Avery, M. A., Sandholm, S. & Fuelberg, H. 2004. Analysis of the Atmospheric Distribution, Sources, and Sinks of Oxygenated Volatile Organic Chemicals Based on Measurements over Pacific during TRACE-P. *Journal of Geophysical Research* 109, 1-20.
- Siuzdak G. 2003. The Expanding Role of Mass Spectrometry in Biotechnology. 2. painos. San Diego: MCC Press.

Skoog, D. A., Holler, E. J. & T. A. Nieman. 1998. Principles of Instrumental Analysis. 5. painos. Philadelphia: Harcourt Brace College.

Tarvainen, V. 2008. Otsoni ilmansaasteena. Ilmanlaatuportaali. Tulostettu 27.10.2014. [http://www.ilmanlaatu.fi/ilmansaasteet/tietosivut/otsoni\\_ilmansaasteena.php](http://www.ilmanlaatu.fi/ilmansaasteet/tietosivut/otsoni_ilmansaasteena.php)

Tenax® TA Adsorbent Resin Physical Properties. 2014. Scientific Instrument Services. Tulostettu 9.11.2014. <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>

Zumdahl, S. 2009. Chemical Principles. 6. painos. Belmont: Brooks/Cole.

## LIITTEET

### Liite 1. Kaasustandardin komponentit

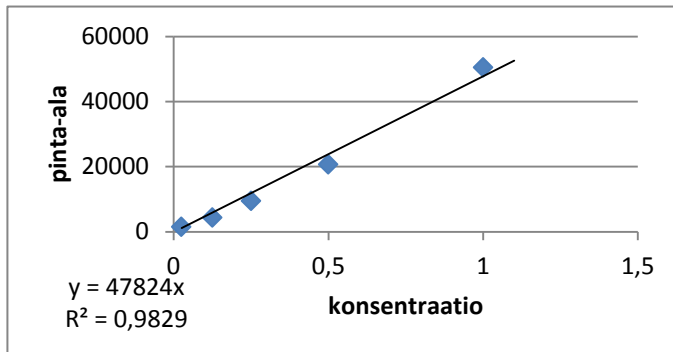
TAULUKKO 1. Kaasustandardin sisältämät yhdisteet sekä niiden konsentraatiot ja epävarmuudet

yhdiste	konsentraatio [ppm]	epävarmuus
asetaldehydi	1,14	±5 %
metanoli	1,02	±5 %
isopreeni	0,96	±5 %
asetoni	1,03	±5 %
asetonitriili	0,97	±5 %
metyylivinyyliketoni (MVK)	1,00	±5 %
metyylietyyliketoni (MEK)	1,02	±5 %
bentseeni	1,00	±5 %
tolueeni	0,96	±5 %
heksanaali	0,84	±5 %
m-ksyleeni	0,95	±5 %
o-ksyleeni	0,96	±5 %
α-pineeni	0,97	±5 %
1,3,5-trimetylibentseeni	0,96	±5 %
1,2,4-triklorobentseeni	0,93	±5 %
naftaleeni	1,14	±5 %

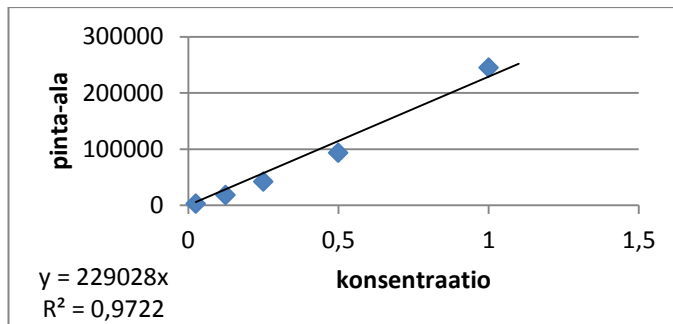
## Liite 2. Kalibroituisuorat

1(5)

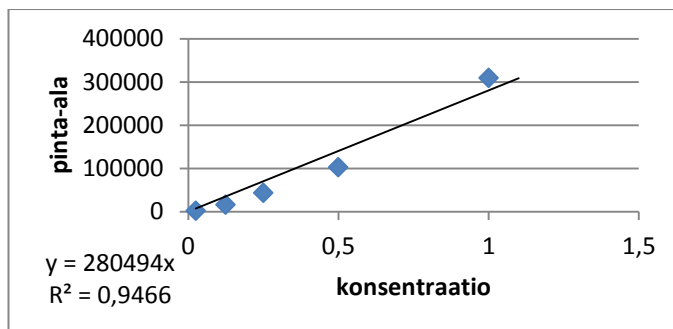
Putkistandardin yhdisteiden kalibroituisuorat:



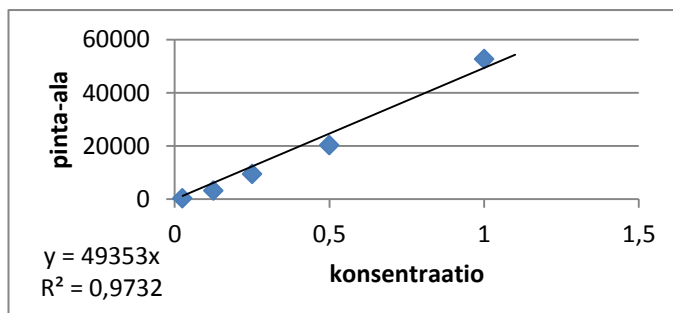
KUVIO 1. Butanaali



KUVIO 2. 2-metyyli-3-buten-2-oli

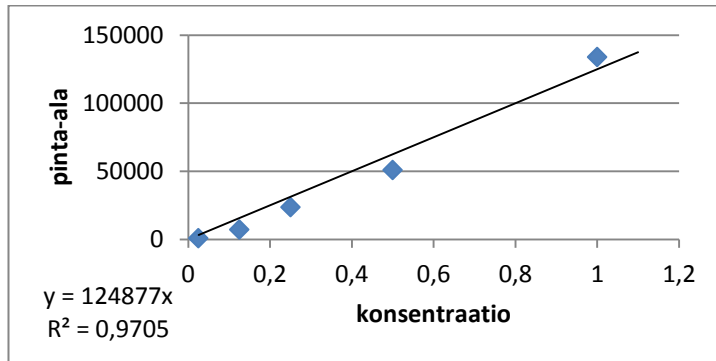


KUVIO 3. 1-penten-3-oli

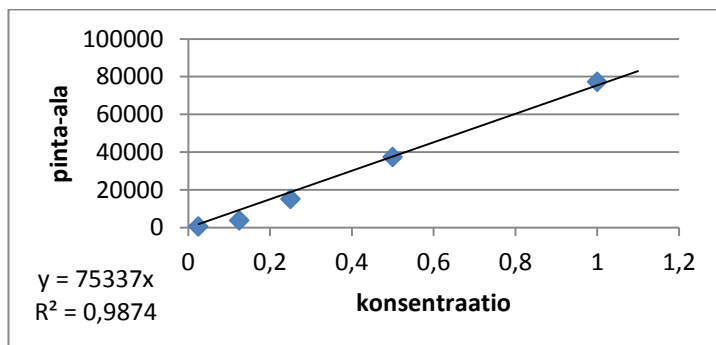


KUVIO 4. Pentanaali

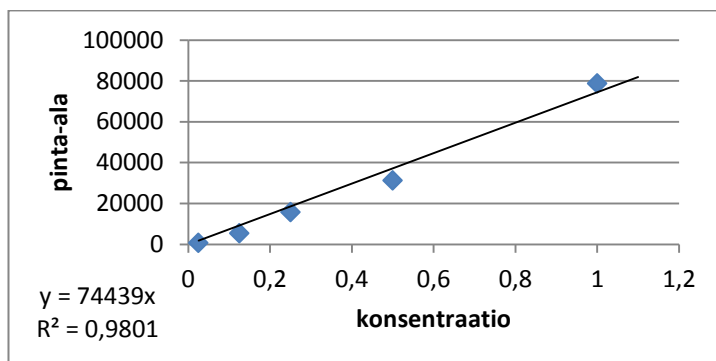
2(5)



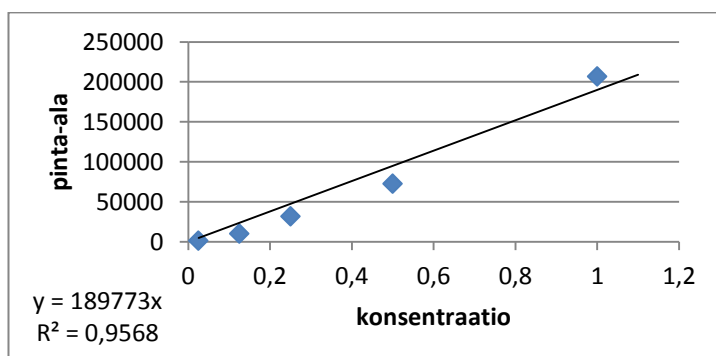
KUVIO 5. Butyylisetaatti



KUVIO 6. 1-okten-3-oli

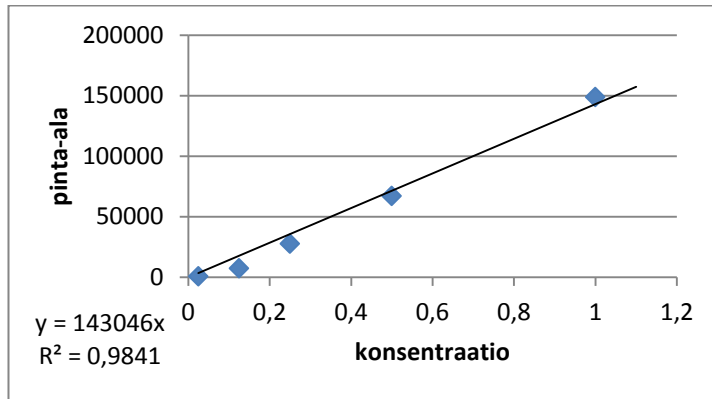


KUVIO 7. 6-metyyli-5-hepten-2-oni

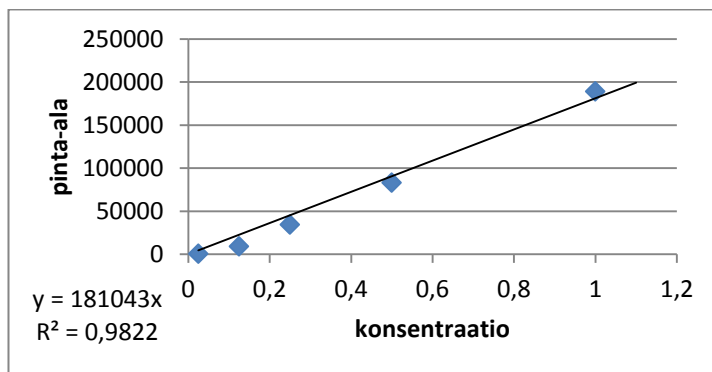


KUVIO 8. Nopinoni

3(5)

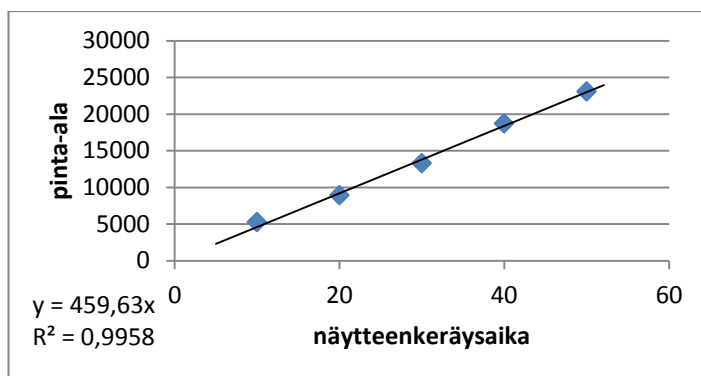


KUVIO 9. Dekanaali



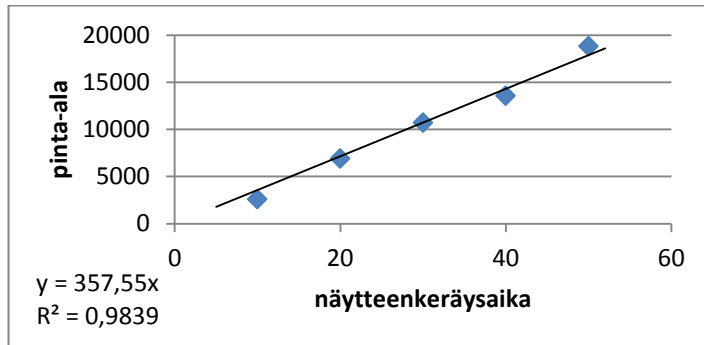
KUVIO 10. Undekanaali

Kaasustandardin OVOC-yhdisteiden kalibrointisuorat:

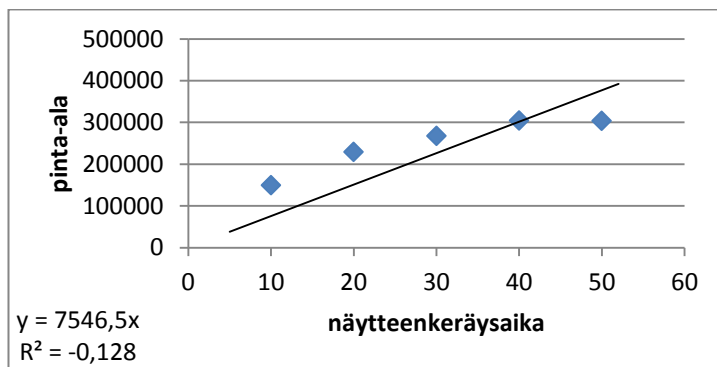


KUVIO 11. Metanoli

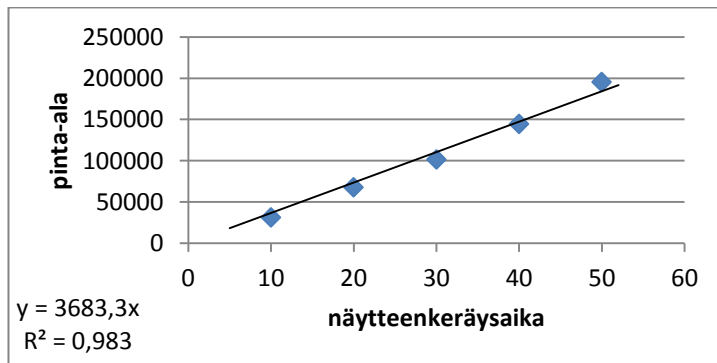
4(5)



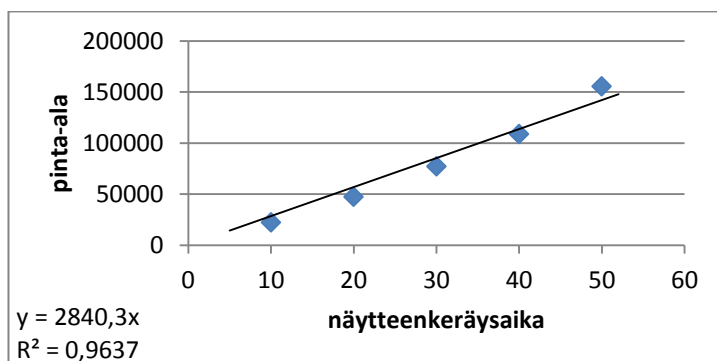
KUVIO 12. Etanoli



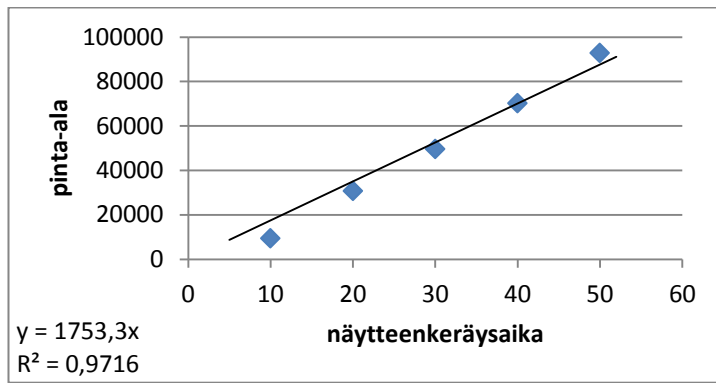
KUVIO 13. Asetaldehydi



KUVIO 14. Metyyliivinyliketoni



KUVIO 15. Metyylietyyliketoni



KUVIO 16. Heksanaali

## Liite 3. Toistettavuus, kun tulokset normitettu tolueenilla

TAULUKKO 2. Kantaliuoksen kaasuvirtaan injektoinnin toistettavuuden arviointi RSD-%:lla, kun analyyttien pitoisuudet on normitettu tolueenilla. Kaasuvirtaus 1 l/min, injektointitilavuus 15 µl/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 30 minuuttia

<b>analyytti</b>	<b>ka [ng/näyte]</b>	<b>s [ng/näyte]</b>	<b>RSD-%</b>
propanaali/asetoni	1.3	0.0	4
butanaali	0.8	0.0	2
2-metyyli-3-buten-2-oli	1.1	0.1	8
1-penten-3-oli	1.1	0.0	3
pentanaali	1.1	0.0	3
heksanaali	1.8	0.6	32
tolueeni	1.0	0.0	0
butyyliasettaatti	1.3	0.1	11
heptanaali	1.1	0.4	36
1-okten-3-oli	1.8	0.2	12
6-metyyli-5-hepten-2-oni	1.9	0.2	8
oktanaali	4.8	1.9	40
nonanaali	0.9	0.3	37
nopinoni	3.6	0.5	14
dekanaali	6.6	2.1	32
undekanaali	8.1	4.0	49

## Liite 4. Toistettavuus, kun kantajakaasun virtaus on suurempi kuin 1 l/min

Taulukko 3. Kantaliuoksen kaasuvirtaan injektoinnin toistettavuuden arviointi RSD-%:lla. Kantajakaasun virtaus 3 l/min, injektointitilavuus 15 µl/min, näytteenottovirtaus 30 ml/min ja näytteen keräysaika 45 min.

analyytti	ka [ng/näyte]	s [ng/näyte]	RSD
propanal/acetone	17	8	46%
butanal	10	3	28%
2-methyl-3-buten-2-ol	10	3	33%
1-penten-3-ol	10	3	27%
pentanal	10	3	28%
1-Pentanol	11	3	26%
3-methyl-2-buten-1-ol	15	4	29%
hexanal	15	7	44%
tolueeni	11	3	30%
butylacetate	11	5	40%
trans-3-heksen-1-ol	15	4	28%
heptanal	14	7	50%
cis-3-heksen-1-ol	25	9	35%
trans-2-heksen-1-ol	14	5	33%
1-heksanol	11	4	33%
cis-2-heksen-1-ol	11	4	35%
1-octen-3-ol	13	2	15%
6-methyl-5-hepten-2-one	11	2	23%
cis-3-hexenyl acetate	17	11	61%
trans-2-hexenylacetate	13	6	48%
nonanal	15	6	41%
nopinone	16	5	32%
decanal	12	5	46%
undecanal	16	11	67%