

Opinnäytetyö (AMK)

Kemiantekniikka

2024

Jussi Tirkkonen

VERTAILUMENETELMÄN VALINTA  
KAASUMITTAUSLAITTEEN  
KALIBROINTINÄYTTEEN TARKISTUKSEEN



Opinnäytetyö (AMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikka

2024 | 51 sivua

Jussi Tirkkonen

## Vertailumenetelmän valinta kaasumittauslaitteen kalibrointinäytteen tarkistukseen

Formaldehydi on suuren tuotantomäärän kemikaali, jota käytetään teollisuudessa moniin eri käyttötarkoituksiin. Sitä esiintyy pieniä määriä ihmisissä, eläimissä, kasveissa ja ilmassa. Suurin osa tuotetusta formaldehydistä käytetään formaldehydipohjaisten hartsien, kestopuovien ja muiden kemikaalien valmistamiseen. Sitä mitataan monista kohteista, ja vapautuva määrä on yleensä hyvin pieni. Säädösten tiukentuminen formaldehydipäästöjen osalta asettaa mittaamiselle uusia haasteita.

Gasera Oy valmistaa kaasuanalysaattoreita ja yksi sen tuotteista on GASERA ONE FORMALDEHYDE, joka on hyvin tarkka formaldehydikaasun mittaamiseen tarkoitettu laite. Laitteen suorituskyky on erinomainen. Kalibrointiin on haettu luotettavaa vertailumenetelmää kalibrointinäytteen pitoisuuden oikeellisuuden varmistamiseksi. Opinnäytetyössä etsittiin tähän tarkoitukseen sopiva vertailumenetelmä, joka olisi mahdollisimman tarkka ja samalla edullinen.

Parhaaksi menetelmäksi osoittautui permeaatiouuni, jonka on valmistanut KIN-TEK Analytical Inc. Uunilla voidaan tuottaa formaldehydikaasua, jonka pitoisuuden tarkkuus on  $\pm 3,5$  %.

Asiasanat:

kaasut, formaldehydi, vertailumenetelmä, kalibrointi

Bachelor's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Chemical Engineering

2024 | 51

Jussi Tirkkonen

## Selection of reference method for checking calibration sample of gas measuring instrument

Formaldehyde is a high-volume chemical used in industry for a wide range of applications. It is found in small amounts in humans, animals, plants, and air. Most of the formaldehyde produced is used to make formaldehyde-based resins, thermoplastics, and other chemicals. It is measured in many things and the amount released is usually very small. Tighter regulations on formaldehyde emissions pose new challenges for measurement.

Gasera Ltd. manufactures gas analyzers and one of their products is the GASERA ONE FORMALDEHYDE, which is a very accurate formaldehyde gas analyzer with excellent performance. For the calibration of the instrument, a reliable reference method has been sought to ensure the accuracy of the concentration of the calibration sample. In this thesis, the best reference method for this purpose was sought, one that would be as accurate as possible and at the same time inexpensive.

The best method turned out to be a permeation oven made by KIN-TEK Analytical Inc. The permeation oven can produce formaldehyde gas with a concentration accuracy of  $\pm 3.5\%$ .

Keywords:

gases, formaldehyde, reference method, calibration

# Sisältö

<b>Käytetyt lyhenteet tai sanasto</b>	<b>7</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>8</b>
<b>2 Kaasut</b>	<b>9</b>
2.1 Formaldehydi	12
2.2 Formaldehydin mittauskohteita	13
2.3 Gasera Oy	16
2.4 GASERA ONE	16
2.4.1 GASERA ONE PULSE	19
2.4.2 GASERA ONE FORMALDEHYDE	19
2.4.3 Kalibrointi GASERA ONE PULSE ja GASERA ONE FORMALDEHYDE -laitteelle	20
<b>3 Formaldehydikalibroinnin vertailumenetelmä</b>	<b>22</b>
3.1 DNPH-patruuna	23
3.2 Gasmet kalibraattori	24
3.3 KIN-TEK	27
3.4 Titraus	30
3.5 Kolorimetriset mittaputket	33
<b>4 Tulokset</b>	<b>35</b>
4.1 DNPH-patruuna	35
4.2 Gasmet-kalibraattori	35
4.3 KIN-TEK	37
4.4 Titraus	40
<b>5 Yhteenveto ja päätelmät</b>	<b>41</b>
<b>6 Lähdeluettelo</b>	<b>42</b>

## Liitteet

Liite 1. Gasmät laskentataulukko

Liite 2. titrauksen työohje

## Kuvat

Kuva 1. Fotoakustisen havaintotekniikan periaate NDIR-asetuksella. (Gasera Ltd., 2019.)	17
Kuva 2. GASERA ONE analysaattorien piiläppä ja laserinterferometri. (Gasera Ltd., 2019.)	18
Kuva 3. GASERA ONE FORMALDEHYDE näytteistykseen PI-kaavio.	20
Kuva 4. DNPH-patruunan näytteenoton PI-kaavio.	24
Kuva 5. Gasmät-kalibraattorin toimintaperiaate PI-kaaviona.	25
Kuva 6. Gasmät-kalibraattorin kytkentä GASERA ONE PULSEEN PI-kaaviona.	27
Kuva 7. KIN-TEK permeaatiouunin kytkentä Pulse-laitteeseen PI-kaaviona.	29
Kuva 8. Kin-Tek permeaatiouunin kytkentä laserlaitteeseen PI-kaaviona.	29
Kuva 9. Kolorimetristen mittaputkien toiminta.	33
Kuva 10. Gasmät-kalibraattorin tuottaman kaasun pulse-laitteen ensimmäinen mittaus. HCHO sinisellä ja CH <sub>3</sub> OH punaisella.	36
Kuva 11. Gasmät-kalibraattorin tuottaman kaasun pulse-laitteen toinen mittaus. HCHO sinisellä ja CH <sub>3</sub> OH punaisella.	36
Kuva 12. Gasmät-kalibraattorin HCHO mittaus laserlaitteella.	37
Kuva 13. Pulse-laitteen mittaukset KIN-TEK permeaatiouunin tuottamasta näytteestä. Punaisella on merkitty kalibrointiin käytettyä ensimmäistä mittausta ja sinisellä on toinen mittaus.	38
Kuva 14. Laserlaitteen mittaukset KIN-TEK permeaatiouunin tuottamasta näytteestä. Sinisellä on ensimmäinen mittaus, jota käytettiin kalibrointiin. Punaisella toinen mittaus ja vihreällä kolmas mittaus.	39

## Taulukot

Taulukko 1. Titraustyön kulun seurantaan ja mittausten merkitsemiseen tehty aputaulukko, jota luetaan vasemmalta oikealle. Jokaiseen sarakkeeseen on merkitty työn vaihe. Oranssi sarake on vaihe, jossa ei titrata.	32
Taulukko 2. Pulse-laitteen mittaustulokset	38
Taulukko 3. Laserlaitteen mittaustulokset.	39
Taulukko 4. Titrauksen aputaulukko täytettynä. Lisäksi taulukkoon merkittynä käytetty keräilykaasun määrä litroina sekä C liuoksen säätämiseen käytetty määrä.	40

## Käytetyt lyhenteet tai sanasto

Lyhenne	Lyhenteen selitys (Lähdeviite)
ASTM-E	American Society of Testing and Materials on amerikkalainen standardointijärjestö ja E on luokitus rakennusmateriaaleille ja menetelmille. (ASTM, 2024.)
DFB-laser	DFB, distributed-feedback laser on hajautettuun takaisinkytkentään perustuva laser. (Gasera Ltd., 2019.)
DFB-QCL-laser	QCL, quantum-cascade laser on yksi DFB-tyypin laser. (Gasera Ltd., 2019.)
HCHO	Formaldehydi (Christenhuis, 2001.)
ISO	Kansainvälinen standardointiliitto (Suomen Standardisoimisliitto, 2024.)
LTSF	Low-temperature steam and formaldehyde on sterilointimenetelmä lääkinnällisten laitteiden osille. (Kanemitsu, ym., 2004.)
NDIR	Spektrofotometrinen menetelmä. Non-Dispersive Infrared (International light technologies, 2012.)
sccm	Standard Cubic Centimetres. Standardoitu mittayksikkö, cm <sup>3</sup> , 0°C ja 1 atm. (NIST, 2024.)
SFS-EN	Suomen standardointiliitto – Euronormi (Suomen Standardisoimisliitto, 2024.)

# 1 Johdanto

Opinnäytetyön aiheena oli vertailumenetelmän haku kaasuanalysaattorien kalibroinnissa käytettävän näytteen oikeellisuuden tarkistamiseksi. Työ saatiin toimeksiantona Gasera Oy:ltä. Toimeksiannon mukaan tarkoituksena oli kokeilla Gaseralta löytyviä menetelmiä ja sen lisäksi miettiä vaihtoehtoisia menetelmiä, jotka olisivat edullisia ja helppokäyttöisiä.

GASRA ONE FORMALDEHYDE -laitteet kalibroidaan kaasunsekoituslaitteistolla, jonka tuottaman kaasun pitoisuus on määritetty kaasupullonvalmistajan sertifikaatin ilmoittamasta pitoisuudesta. Pullon mukana toimitettavassa sertifikaatissa on mitattu pitoisuus, jonka tarkkuudeksi ilmoitetaan  $\pm 10\%$ . Tämä tarkkuus ei ole riittävä, vaan tarkkuutta halutaan parantaa.

EU on alentanut raja-arvoja esineille, jotka vapauttavat formaldehydiä huoneilmaan. Säädöksessä (EU) 2023/1464 on määrätty uudet raja-arvot. Vanha raja-arvo kaikilla esineillä oli  $0,124 \text{ mg/m}^3$  kammiotestissä mitattuna. Uudet raja-arvot ovat huonekaluilla ja puupohjaisilla esineillä kammiotestissä mitattuna  $0,062 \text{ mg/m}^3$  ja muiden kuin huonekalujen ja puupohjaisten esineiden osalta  $0,080 \text{ mg/m}^3$ . Tämä on yksi syy, minkä takia formaldehydin mittaamisen tarkkuutta on parannettava. (European Union, 2023.)

Opinnäytetyössä esitellään ensin yleistä kaasujen teoriaa ja formaldehydin ominaisuuksia. Tämän jälkeen keskitytään analysoimaan aiempia tutkimuksia, jotka keskittyvät formaldehydin kvantitatiiviseen määrittämiseen. Tämän tarkoituksena on tarjota lukijalle ymmärrys siitä, millaisia mittausvaatimuksia ja menetelmiä formaldehydin määrittämisessä esiintyy. Tämän jälkeen esitellään Gasera Oy ja heidän valmistamat laitteet, joilla formaldehydiä mitataan. Tästä edetään vertailumenetelmien hakuun ja toteutukseen. Lopetusluvussa käydään läpi menetelmien tulokset ja pohditaan, mikä on paras menetelmä.



## 2 Kaasut

Kaasu on olomuoto, jossa aine täyttää tilan ilman että se on kiinteässä tai nestemäisessä muodossa. Kaasut voivat olla näkymättömiä, hajuttomia ja värittömiä, mutta on myös mahdollista, että ne ovat havaittavissa väriltään tai hajultaan, tai että ne näkyvät ympäristössä värillisinä pilvinä tai aiheuttavat tunnistettavan hajun. Riippuen kaasun kemiallisesta koostumuksesta sillä voi olla kaikkia edellä mainittuja ominaisuuksia tai osa niistä. Kaasut täyttävät täysin niille annetut tilat ja niiden molekyylit liikkuvat vapaasti toistensa välillä. Kaasujen ominaisuudet voivat vaihdella paineen, lämpötilan ja tilavuuden mukaan. Näitä ominaisuuksia kuvaavat kaasulait, kuten Boylen laki, Avogadron laki ja Charlesin laki. (Zumdahl, 2009., ss. 141 - 147.)

Kaasujen tutkimus juontaa juurensa antiikin Kreikkaan, mutta merkittävät edistysaskeleet otettiin 1600–1800-luvulla. 1600-luvun alussa Robert Boyle tutki kaasuja ja kehitti Boylen lain, joka kuvailee kaasun paineen ja tilavuuden välistä suhdetta. Tämä oli ensimmäinen askel ymmärtää kaasujen fysiikkaa tarkemmin. 1800-luvun alussa Amedeo Avogadro ehdotti, että yhtä suurilla tilavuuksilla on yhtä suuret molekyylimäärät, vaikka molekyylit olisivat erilaisia. Tämä johti Avogadron lakiin, joka on kaasulaki kaasun tilavuuden ja molekyylimäärän suhteesta. Samoihin aikoihin ranskalainen tiedemies Jacques Charles tutki kaasun lämpötilan ja tilavuuden suhdetta ja kehitti Charlesin lain, joka osoittaa, että kaasun tilavuus on suoraan verrannollinen absoluuttiseen lämpötilaan. Boylen, Avogadron ja Charlesin lait muodostavat perustan kaasun fysiikalle ja kemialle. Boylen laki auttoi ymmärtämään kaasun paineen ja tilavuuden välistä suhdetta, Avogadron laki toi esiin yhteyden tilavuuden ja molekyylimäärän välillä, kun taas Charlesin laki selvensi kaasun lämpötilan ja tilavuuden suhdetta. (Zumdahl, 2009., ss. 141 - 147.)

Näiden lakien perusteella tehtiin ideaalikaasun yhtälö:

$$pV = nRT$$

Jossa

$p$  on paine, Pa

$V$  on tilavuus, dm<sup>3</sup>

$n$  on kaasun ainemäärä, mol

$R$  on yleinen kaasuvakio 8,314 J/Kmol

$T$  on lämpötila, K

(Tammertekniikka, 2005.)

Ideaalikaasun yhtälön esitteli ensimmäiseksi Benoît Paul Émile Clapeyron vuonna 1834. Ideaalikaasu on hypoteettinen käsite, jolla voidaan laskea kaasujen ominaisuuksia teoriassa. Ideaaliolosuhteet ovat teoreettiset, joten niitä ei voi suoraan verrata reaalimaailmaan. Kuitenkin tulos on lähellä todellisuutta, joten menetelmällä voidaan laskea arvioita, jotka ovat lähellä todellisia arvoja. Ideaalikaasulaki, joka tunnetaan myös nimellä kaasujen tilanyhtälö, antaa yhteyden kaasun paineen, tilavuuden ja lämpötilan välille. (Chemeurope, 2024.)

Daltonin laki on yksi ideaalikaasun laeista, ja se tunnetaan myös nimellä Daltonin osapainelaki. John Dalton, englantilainen kemisti ja fyysikko, esitti tämän lain vuonna 1803. Daltonin laki käsittelee kaasuseosten osapaineita ja niiden vaikutusta koko kaasuseoksen kokonaispaineeseen. Daltonin laki perustuu oletukseen, että kaasut eivät vuorovaikuta toistensa kanssa, mikä on yksi ideaalikaasun oletuksista. Tämä tarkoittaa, että jokainen kaasu kaasuseoksessa käyttäytyy kuin se olisi yksin kaasuseoksessa ja aiheuttaa osapaineen, joiden summa on seoksen kokonaispaine. Ideaalikaasussa

kaasuhiukkasten rakenne ei vaikuta paineeseen. Tästä voidaan päätellä kaksi merkittävää asiaa, yksittäisen kaasuhiukkasen tilavuus ei voi vaikuttaa paineeseen ja hiukkasten välisillä voimilla ei ole merkitystä. (Zumdahl, 2009., ss. 152 -155.)

Wan der Waalsin kaasuyhtälö on kaasulaki, joka ottaa huomioon kaasumolekyylien tilavuuden ja niiden väliset voimat. Yhtälö on nimetty hollantilaisen fyysikon Johannes Diderik van der Waalsin mukaan, joka esitti sen vuonna 1873.

$$\left[ p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

Jossa

$p$  on paine, Pa

$n$  on ainemäärä, mol

$V$  on tilavuus, dm<sup>3</sup>

$R$  on yleinen kaasuvakio 8,314 J/Kmol

$T$  on lämpötila, K

$a$  ja  $b$  ovat Van Der Waals vakioita, joita löytyy taulukkirjoista

Vaikka Wan der Waalsin yhtälö tarjoaa tarkemman kuvauksen kaasun käyttäytymisestä kuin ideaalikaasulaki, Van Der Waalsin yhtälö ei ole täysin tarkka kaikkien kaasujen ja olosuhteiden osalta. Monimutkaisemmat matemaattiset mallit ovat saatavilla kaasujen tarkempaa kuvaamista varten, mutta Wan der Waalsin yhtälö on hyödyllinen perusmalli. (Zumdahl, 2009., ss. 169 - 176.)

## 2.1 Formaldehydi

Formaldehydi, HCHO, on väritön, pistävän hajuisen, syttyvä, reaktiivinen ja helposti polymeroituva kaasu. Se on nimensä mukaisesti aldehydi ja sen moolimassa on 30,03 g/mol. Formaldehydi liukenee helposti veteen ja sen vesiliuosta myydään nimellä formaliini. Veteen sekoitettuun formaldehydiin lisätään usein metanolia estämään polymeroitumista. Formaldehydi liukenee myös etanoliin ja dietyylieetteriin. (Christenhuis, 2001.)

Formaldehydiä on hyvin pieniä määriä kaikkialla ympäristössä ja useimmissa elämänmuodoissa. Suurin osa formaldehydistä esiintyy troposfäärissä, jossa sitä muodostuu hiilivetyjen hapettuessa. Formaldehydi hapettuu auringon valossa muodostaen hiilidioksidia. Ilmansaasteet vaikuttavat formaldehydiin, joten kaupunki-ilmassa sen puoliintumisaika on nopea. Formaldehydi on yleisin aldehydi ja sen luonnollinen taustapitoisuus  $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja taustapitoisuuden keskiarvo  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , eli kaavan (1) mukaan, joka on johdettu ideaalikaasun yhtälöstä, taustapitoisuuden konsentraatio  $< 0,8 \text{ ppb}$  ja taustapitoisuuden keskiarvo  $0,4 \text{ ppb}$ . (Christenhuis, 2001.)

Muuntokaava  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ppb:ksi:

$$X_{ppb} = \frac{Y \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} * l(25^\circ\text{C}, 1\text{ATM})}{M_{\text{HCHO}}}, \quad (1)$$

jossa

$X$  on konsentraatio, ppb

$Y$  on konsentraatio,  $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$

$l$  on tilavuus, joka vastaa 1 mol kaasua  $25^\circ\text{C}$  lämpötilassa 1 atm paineessa kaasujen tilanyhtälöstä. Luku on 24,45

$M_{\text{HCHO}}$  on formaldehydin moolimassa

Formaldehydi on laajasti käytetty, suurten tuotantomäärien kemikaali sekä ammattilais- että kuluttajasektoreilla. Sitä hyödynnetään monipuolisesti eri

teollisuudenaloilla, kuten kemikaalien, paperin, muovi- ja kumituotteiden, tekstiilien ja mineraalituotteiden valmistuksessa. Teollisissa sovelluksissa formaldehydiä käytetään myös liimoissa, lakoissa, tekstiilien ja nahan käsittelytuotteissa, väreissä, lannoitteissa, pinnoitetuotteissa, veden käsittelyaineissa ja pH:n säätäjissä, sekä polymeereissä. Lisäksi formaldehydiä käytetään laboratoriokemikaalina. (Liukkonen & Jumpponen, 2016.)

Formaldehydille on asetettu kahden eri ajanjakson altistumisraja-arvot, jotka heijastavat haitallisen altistumisen määrää. Kahdeksan tunnin haitalliseksi tunnettu pitoisuus on  $0,37 \text{ mg/m}^3$  eli 0,3 ppm, mikä tarkoittaa, että työntekijän altistuminen formaldehydille ei saisi ylittää tätä pitoisuutta kahdeksan tunnin työpäivän aikana. Lyhyemmän, 15 minuutin altistumisen osalta sallittu pitoisuus on  $0,74 \text{ mg/m}^3$  eli 0,6 ppm. Nämä arvot on määritetty formaldehydin ärsyttävyytsvaikutusten perusteella, mutta ne pyrkivät myös suojaamaan syöpävaarallisilta vaikutuksilta. Lisäksi terveydenhuolto-, hautaus- ja balsamointialoilla sovelletaan erityistä, tiukempaa raja-arvoa  $0,62 \text{ mg/m}^3$  eli 0,5 ppm 11.7.2024 saakka. Tämä toimenpide viittaa siihen, että näillä aloilla altistuminen pyritään pitämään mahdollisimman alhaisena ottaen huomioon alan erityispiirteet ja mahdolliset altistumisriskit (Liukkonen & Jumpponen, 2016.)

## 2.2 Formaldehydin mittauskohteita

Sosiaali- ja terveysministeriö on asettanut lakisääteisen rajan formaldehydipitoisuudelle: ”*Sisäilman formaldehydipitoisuuden vuosikeskiarvo ei saa ylittää  $50 \mu\text{g/m}^3$  ja lyhyen ajan keskiarvopitoisuus 30 minuutin mittauksen aikana ei saa ylittää  $100 \mu\text{g/m}^3$* ” (Finlex, 2015.). Kaavan (1) mukaan rajat ovat 40,7 ppb ja 81,4 ppb. Standardi SFS-EN 16516:2017 määrittää sallitun sisäilman formaldehydipitoisuuden rakennusmateriaalien osalta. Standardi sisältää sallitut pitoisuudet ja mittausvaatimukset. Standardin sallimat testimenetelmät ovat:

- Kammiotesti: standardit EN 717-1 ja ISO 12460-1
- Kaasuanalyysi: standardit EN 717-2 ja EN ISO 12460-3
- Pullotesti: standardi EN ISO 12460-3
- Perforaattoritesti: standardi EN ISO 12460-5
- Eksikaattoritesti: standardit EN ISO 12460-4 ja ASTM D5582. (Suomen standardisoimisliitto, 2020.).

Formaldehydipitoisuus puupohjaisista levyistä mitataan standardin SFS-EN 717-1 mukaan kammiotestillä. Testissä pinta-alaltaan tunnetut kappaleet sijoitetaan standardin mukaiseen testikammioon, jonka ilmanpainetta, kosteutta ja lämpötilaa kontrolloidaan. Pitoisuutta mitataan säännöllisin väliajoin, kunnes pitoisuus on tasaantunut. Kaasu johdetaan keräyspullojen läpi, jotka sisältävät vettä ja formaldehydiä sitovaa ainetta. Formaldehydi mitataan keräilypullojen vedestä. Mittaus tehdään spektrofotometrisesti laitteella, jossa kyvetin valotien pituus on vähintään 50 mm ja jolla voidaan mitata absorbanssi 412 nm:ssä. Kammiotestissä kuivattujen puulastulevyjen formaldehydipitoisuus ei saa olla yli 20 ppb ja ilman liimaa puristettujen levyjen pitoisuus ei saa olla yli 40 ppb. Mitattavat kappaleet ovat suljetussa testikammiossa usean päivän ajan ja mittauksia tehdään tasaisin väliajoin. (Suomen standardisoimisliitto, 2004.).

Formaldehydin pitoisuusmittauksia tehtiin Linneaus-yliopistossa Ruotsissa. Tutkimuksessa käytettiin eurooppalaista kammiotestiä standardin SFS-EN 717-1 mukaan ja amerikkalaista kammiotestiä standardin ASTM E 1333 mukaan. Tutkimuksen tarkoitus oli vertailla näitä menetelmiä ja tarkastella mittaustarkkuutta pienemmillä päästöarvoilla. Päästöarvoja on alennettu, mikä edellytti mittausmenetelmien tarkistamista ja tarkkuuden varmistamista. Mittausten formaldehydipitoisuudet olivat luokkaa 7–50 ppb. Mittauksilla oli hyvä keskihajonta < 5 %, paitsi alle 20 ppb mittauksissa. Yli 20 ppb pitoisuuksilla tutkittavilla mittaustavoilla oli hyvä korrelaatio, kun taas alle 20 ppb pitoisuuksissa oli enemmän hajontaa. (Hemmilä ym. 2019.)

Eräs formaldehydin mittaamista hyödyntävä sovellus on polttoaineen palamislaadun mittaaminen. Stanfordin yliopistossa tutkittiin palamista erilaisissa moottoreissa eri polttoaineilla. Formaldehydi on keskeinen

indikaattori palamisprosesseille, koska sitä muodostuu palamisreaktiossa yhtenä tuotteena. Tämä tutkimus esitteli kaksivärisen laserin absorptioon perustuvan diagnostiikan, joka mahdollistaa formaldehydin määrällisen mittaamisen palamisolosuhteissa korkeissa paineissa (10–60 atm) lämpötila-alueella 700–1500 K. Mittaukset onnistuivat  $\pm 5\%$  tarkkuudella. Pitoisuudet oli ilmoitettu mooliosuuksina ja ne olivat tuhannesosien luokkaa. (Biswas ym. 2022.)

Yksi lääkinnällisten laitteiden sterilointitapa (LTSF) on standardin SFS-EN 14180 mukainen toimenpide, jolla uudelleenkäytettävien lääkinnällisten laitteiden osia, kuten hengityslaitteiden osat, anestesia-laitteiden osat, putket, letkut ym., voidaan steriloida alemmilla lämmöillä höyryn ja formaldehydin kanssa. Formaldehydipitoisuuksia mitataan näiden sterilointien jälkeen ja niille on asetettu standardissa SFS-EN 14180, raja-arvot, joita ei saa ylittää. Pitoisuudet mitataan liuottamalla muoviosiin kiinnittynyt formaldehydi liuokseen ja liuoksen pitoisuudet mitataan spektrofotometrisesti. Formaldehydi on polymeroituneessa muodossa ja 0,2 mol/l NaOH:lla se depolymeroituu mitattavaan muotoon. Tulos ilmoitetaan  $\mu\text{g}$  jokaista 50 ml liuotusliuosta kohden. (Suomen Standardisoimisliitto, 2010.)

Vuonna 2004 Japanin Tohokun yliopistossa mitattiin formaldehydipitoisuuksia LTSF-steriloinnin jälkeen. Mittaukset tehtiin standardin SFS-EN 14180 mukaisesti. Tutkimuksessa keskityttiin lääkinnällisten laitteiden muoviosiin. Mittaustulokset vaihtelivat 1–800  $\mu\text{g}$  välillä. Turvarajana pidetään 250  $\mu\text{g}$ . Tulosten perusteella voitiin päätellä, että polyuretaani ja polyamidi 6 muoviosiin jäi reilusti liikaa formaldehydiä, eikä tätä sterilointitapaa voida suositella näille muoveille. (Kanemitsu ym. 2004.)

Koska formaldehydi on haitallinen yhdiste, erilaisia mittaamenetelmiä on laajasti tutkittu ja kehitetty. Tarkka formaldehydin mittaaminen vaatii erittäin tarkkoja laitteita ja mittaamenetelmiä. On haastavaa löytää sopivia ja riittävän tarkkoja mittalaitteita ja menetelmiä, jotka olisivat kohtuuhintaisia.

### 2.3 Gasera Oy

Gasera Oy perustettiin vuonna 2004. Gaseran perusti tohtori Ismo Kauppinen. Gaseran toiminta perustuu tohtori Jyrki Kauppisen patentoiman sensorin käyttöön kaasujen pitoisuuksien mittaamisessa. Kyseinen sensori on nimeltään ”*the silicon cantilever sensor*”. Sensori on piistä valmistettu ohut levy, jossa on osittain leikattu suorakulmio, joka heiluu kuin läppä. Heiluntaa mitataan laserinterferometrisesti heiluvan pinnan heijastamasta valosta. Tämä tekniikka mahdollistaa kaasujen fotoakustisen mittaamisen ja hyvin tarkan mittatarkkuuden. Yrityksen tavoitteena on valmistaa aina vain pienempiä, halvempia ja tarkempia laitteita kaasujen mittaamiseen. (Gasera Oy, 2023.)

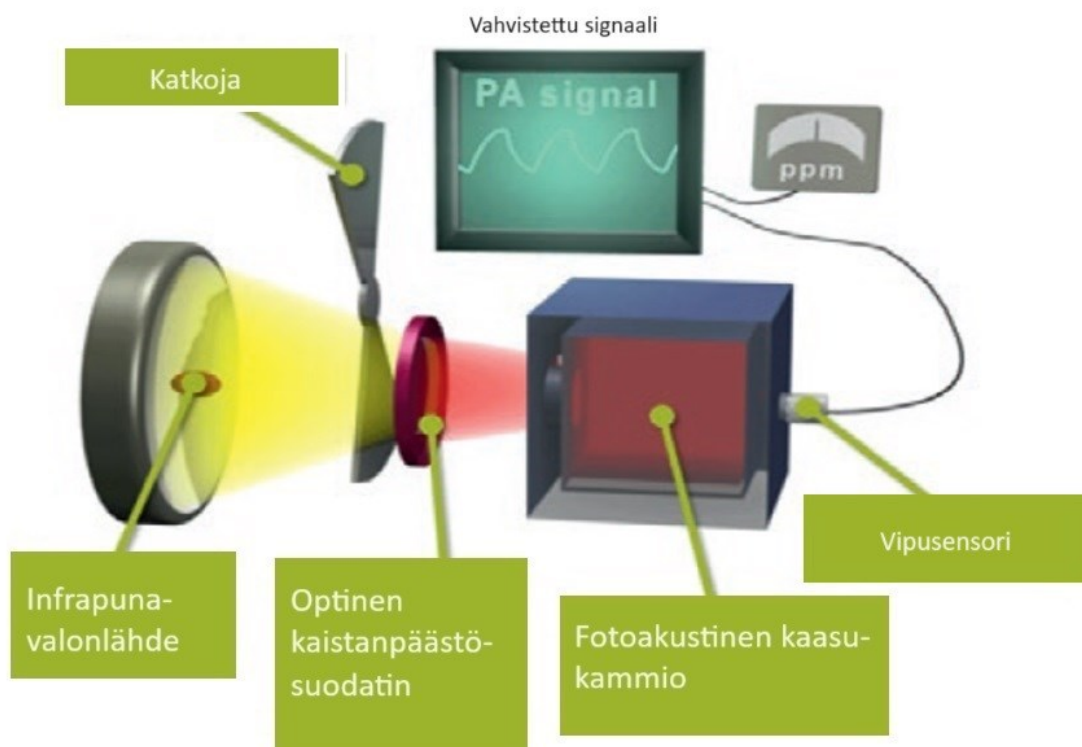
Gaseran toimistot sijaitsevat Turussa ja Helsingissä. Pääkonttori sijaitsee Turussa. Gasera on suurelta osin ulkoistanut kokoonpanon ja Turun toimipisteellä suoritetaan tuotantolaitteiden kalibrointi ja hienosäätö, QA-tarkastukset ja toimitukset sekä myytyjen laitteiden huolto, uudelleen kalibroinnit ja käyttäjän tukipalvelut. Lisäksi Gasera on mukana monessa EU-projektissa, joiden keskiössä on kaasun mittaaminen. Tutkimusta ja kehitystä tehdään sekä Turun että Helsingin toimipisteillä. (Gasera Oy, 2023.)

### 2.4 GASERA ONE

GASERA ONE on kaasuanalysointialusta, joka voidaan konfiguroida erilaisiin sovelluksiin valitsemalla sopiva valonlähde. Mittaus perustuu fotoakustiseen infrapunaspektroskopiaan. Fotoakustinen havaitsemistekniikka perustuu lämpöenergian muuttamiseen optiseksi energiaksi. Moduloitu infrapunasäteily johdetaan fotoakustiseen kammioon, jossa se absorboituu näytekaasuun, kuten



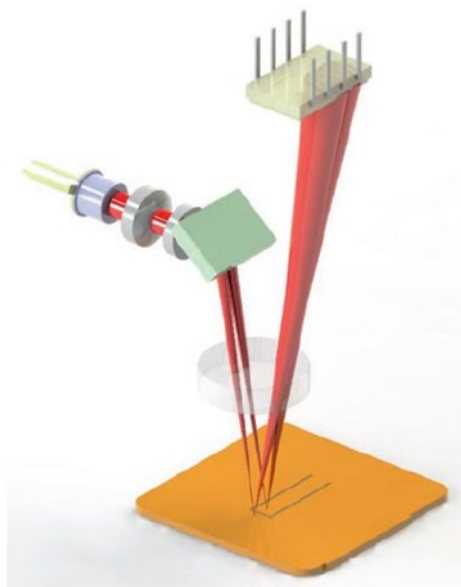
kuvassa 1 on esitetty. Absorptio aiheuttaa lämmön takia painevaihteluja, jotka voidaan mitata Gaseran patentoimalla läppäsensoreilla. Mittauskammion lämpötila on vakioitu 50 °C:seen mittausten olosuhteiden vakioimiseksi ja kondensaation estämiseksi. (Gasera Ltd., 2019.)



Kuva 1. Fotoakustisen havaintotekniikan periaate NDIR-asetuksella. (Gasera Ltd., 2019.)

Paineen vaihtelun havainnointi perustuu piiläppään, joka on esitetty kuvassa 2. Kuvassa 1 läppä on merkitty vipusensoriksi. Vipusensori on erittäin herkkä paineen vaihteluille. Läpän mikroskooppista liikettä mitataan laserinterferometrillä, joka mahdollistaa erittäin pienien painenvaihteluiden havaitsemisen suuren ja erittäin lineaarisen dynaamisen alueen kanssa. Valonlähde valitaan vaatimusten mukaan, jotka ovat yleensä tarkkuus, selektiivisyys ja mitattavien kaasukomponenttien määrä. Valonlähteenä voidaan käyttää NDIR-tekniikkaan perustuvia valonlähteitä tai laseria. Gasera ONE -

laitteilla voidaan tehdä mittauksia eri kohteissa paikan päällä, joten näytteitä ei tarvitse kuljettaa laboratorioon analysoitavaksi. (Gasera Ltd., 2019.)



Kuva 2. GASERA ONE analysaattorien piiläppä ja laserinterferometri. (Gasera Ltd., 2019.)

NDIR, Non-Dispersive Infrared on yksinkertainen ja luotettava sensori, jonka toimintaperiaate perustuu kaasun pitoisuuden sähköoptiseen mittaamiseen, kun kaasu absorboituu tietyn infrapuna-aallonpituuden alueella. Mittauksessa tarkastellaan vain yhtä, yleensä kapeaa aallonpituusalueita kerrallaan. Valinta tapahtuu optisella kaistanpäästösuodattimella, jonka tarkoituksena on poistaa kaikki muut valon aallonpituudet paitsi ne, jotka absorboituvat mitattavaan kaasuun. Infrapuna on katkottu tai moduloitu, jotta taustan lämpösignaali saadaan poikkeutettua mittauksen signaalista. (International light technologies, 2012.)

### 2.4.1 GASERA ONE PULSE

GASERA ONE PULSE:n toimintaperiaate on NDIR-tekniikkaan perustuva. Siinä on lämpöä säteilevä valonlähde, jonka spektrinen jakauma on lähellä mustan kappaleen säteilyä. Analyysiin käytettävän spektrin aallonpituudet valitaan optisella kaistanpäästösuodattimella. Laitteeseen on mahdollista asentaa kaksi eri valonlähdetyyppiä. Valonlähteenä voi olla voimakkaampi IR-lähde, jonka signaali katkotaan mekaanisella katkojalla (chopper) joka on kuvassa 1, tai pienempi vilkkulähde, jonka signaali moduloidaan. Laitteessa on aina H<sub>2</sub>O-kaistanpäästösuodatin, koska näytteessä on aina jonkin verran vettä. Tämän lisäksi voidaan asentaa yhdeksän muille kaasuille räätälöityä suodatinta. Mittausten jälkeen laitteisto huuhdellaan, jotta seuraavaan mittaukseen ei jää epäpuhtauksia. Huuhtelu tehdään yleensä tyypellä, koska se on halpaa. Jos on mitattu korkean vesipitoisuuden kaasuja, joissa vesipitoisuus on yli 5000 ppm, tehdään pidempi huuhtelu. Kun on mitattu korrosoivia kaasuja tai reaktiivisia kaasuja, tehdään pitkä huuhtelu. Reaktiiviset kaasut ovat ns. tarttuvia kaasuja, kaasua tarttuu putkistoihin ja pitkä huuhtelu on tarpeen. Opinnäytetyössä käytetään joihinkin mittauksiin yhtä GASERA ONE PULSE -laitetta ja työssä tämä laite on lyhennetty muotoon Pulse. (Gasera Ltd., 2019.)

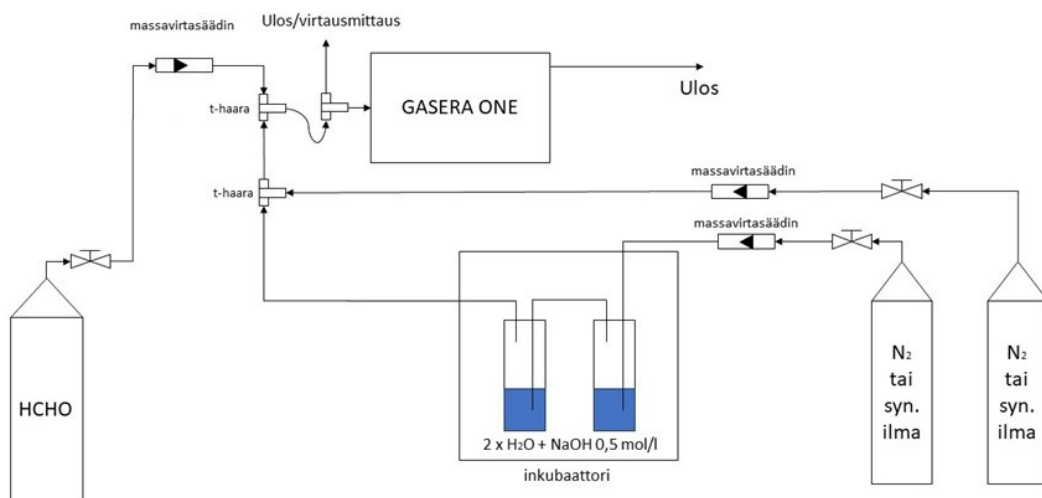
### 2.4.2 GASERA ONE FORMALDEHYDE

Laite käyttää valonlähteenä DFB-typin QCL-laseria, joka on asetettu formaldehydin absorptiopiikin mukaan keskipitkän infrapunaa aallonpituudelle. Tällä alueella aallonpituus on 3–8 µm. Sillä saadaan aikaiseksi voimakas hyvin kapean kaistan säteily. Tämän takia sillä voidaan mitata yksittäisiä kaasuja hyvin tarkkaan. Huonona puolena on, että tätä ei voi käyttää moneen kaasuun kerralla, vaan laite pitää konfiguroida tietylle kaasulle. Useimmiten laite säädetään formaldehydin mittaamiseen ja sillä päästään alle ppb mittaluokkaan helposti. Laitteessa on automaattinen aallonpituuden korjain, jonka ansiosta pystytään tekemään tarkkoja pitkänaajan mittauksia. Laserin aallonpituudessa

tapahtuu luonnostaan hidasta siirtymää, joten laite korjaa aallonpituuden tasaisin väliajoin aina muutaman mittauksen jälkeen. Aallonpituuden korjaus tehdään veden absorptiopiikistä. Kun mitataan kuivaa pullokaasua, lisätään joukkoon vettä. Työssä käytetään yhtä GASERA ONE FORMALDEHYDE - laitetta ja opinnäytetyössä nimi on lyhennetty muotoon laserlaite. (Gasera Ltd., 2019.)

### 2.4.3 Kalibrointi GASERA ONE PULSE ja GASERA ONE FORMALDEHYDE -laitteelle

Kalibroinnin tarkoituksena on tarkistaa mitä mittalaite näyttää tunnetulle kaasupitoisuudelle. Mittaustulos saadaan laskettua kalibrointikirjaston avulla. Laite laskee tuloksen automaattisesti ja tuloksia voi tarkastella suoran laitteelta. Kaasukytkenät tehdään 6 mm letkuilla ja Swagelok-liitännillä. Ennen kalibrointia suoritetaan flushing-toiminto, joka huuhtelee mittausjärjestelmän. Kalibroinnissa tarttuvien kaasujen liikkumista voidaan parantaa lisäämällä vettä, suosituksena vesipitoisuus > 8000 ppm. Kuvassa 3 on GASERA ONE FORMALDEHYDE-laitteen kalibroinnin ja näytteistyksen PI-kaavio. Veden lisääminen kaasuun onnistuu esimerkiksi vesihauteella.



Kuva 3. GASERA ONE FORMALDEHYDE näytteistyksen PI-kaavio.

Veden kalibroinnissa pitää tietää tarkkaan veden pitoisuus ja Gaseralla vesihaude on inkubaattorissa, jotta veden lämpötila olisi stabiili. Veden määrän tarkistukseen voi käyttää laskuria, esimerkiksi Vaisalan laskuria (Vaisala, 2023). Laserlaitteen kalibroinnissa formaldehydikaasun lisäksi syötetään kostutettua typpeä tai synteettistä ilmaa. (Gasera Ltd., 2019.)

### 3 Formaldehydikalibroinnin vertailumenetelmä

Opinnäytetyön tavoite oli etsiä sopiva vertailumenetelmä kalibrointikaasun oikeellisuuden todentamiseksi. Toimeksiannon mukaan oli muutama vaihtoehto valmiina: Gasmeter-kalibraattori, KIN-TEK permeaatiouuni, DNPH eli 2,4-dinitrofenyylihydratsiini -keräys sekä titraus. Menetelmät eivät ole toisiaan vastaavia. Osassa menetelmistä analysoidaan kalibrointikaasun pitoisuus vertailumenetelmällä ja osassa tuotetaan kalibrointikaasu vaihtoehtoisella menetelmällä. Näistä tehtiin testimittaukset ja arvioitiin, mikä on sopivin tapa. Tämän lisäksi pohdittiin joitakin muita mahdollisia menetelmiä. Ensisijaisesti menetelmä ei saisi olla kovin kallis. Tämä vaatimus eliminoi kalliit laitehankinnat.

DNPH-patruunakeräykseen käytettiin kaasupullojen valmistajan HCHO-kaasupulloa. Kaasu syötettiin patruunalle laimennettuna ja laimennoskaasuna käytettiin synteettistä ilmaa. Kerätty näyte lähetettiin ulkoiselle laboratoriolle analysoitavaksi kaasukromatografia-massaspektrometria (GC/MS) -tekniikalla.

Gasmeter-kalibraattorilla valmistettiin formaldehydikaasunäyte höyrystämällä formaliinia tunnetulla pitoisuudella kantokaasuun ja tätä käytettiin tarkistukseen. Kaasuseoksen formaldehydipitoisuuden mittaukseen käytettiin sekä Pulse- että laserlaitetta

KIN-TEK:n Flexstream -laitteella valmistettiin permeaatiouunimenetelmällä kaasunäyte, jota voi käyttää kalibrointikaasuna tai varmistaa tätä vasten kaasupullostaa laimennetun näytteen pitoisuus. Valmistettu kaasu mitattiin Pulse- ja laserlaitteella.

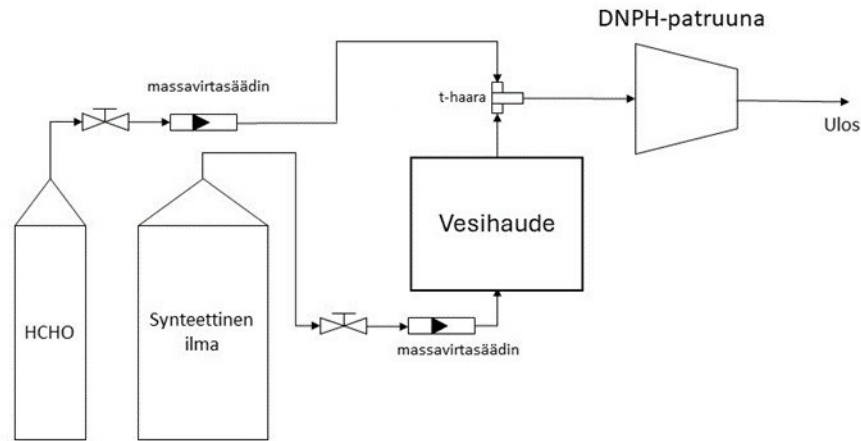
Titraus suoritettiin tarkoitukseen sopivaa työohjetta käyttäen ja pohdittiin, onko menetelmä sopiva kalibrointinäytteen tarkistukseen.

Kolorimetriset mittaputket ovat yksi edullinen kaasun mittaustapa ja tästä tavasta raportoitiiin toimeksiantajalle. Näitä ei kokeiltu käytännössä, koska niiden tarkkuus ei ole riittävä.

### 3.1 DNPH-patruuna

DNPH (2,4-dinitrofenyylihydratsiini) on aine, joka reagoi formaldehydin kanssa muodostaen formaldehydijohdannaisen. Tämä reaktio mahdollistaa formaldehydin kiinnittymisen DNPH-patruunaan. Formaldehydijohdannainen uutetaan DNPH-patruunasta asetonitriilillä. Asetonitriili toimii liuottimena, joka uutaa formaldehydijohdannaisen DNPH-patruunasta. Uutoksen sisältämä formaldehydijohdannainen analysoidaan kaasukromatografi-massaspektrometri (GC/MS) -tekniikalla. Tämä menetelmä mahdollistaa formaldehydijohdannaisen erottamisen ja tunnistamisen, koska se erottaa ja mittaa kaasumaisia yhdisteitä. (Niskanen & Mäkelä, 2023.)

Patruuna tilattiin Labroc:lta. Paketissa oli mittaus- ja vertailupatruunat. kaasunäytteet kerättiin käyttäen DNPH-patruunaa (SepPak). Keräys suoritettiin vetokaapissa siten, että formaldehydikaasu johdettiin kaasupullosta patruunan läpi kuvan 4 mukaisesti. Kuvassa 4 on PI-kaavio näytteenotosta, jossa kuvataan kaasujen syöttöä patruunalle massavirtasäätimien kautta. Näytteenottoaika 60 min ja näytteenottotilavuus 60 l. HCHO-kaasun ja synteettisen ilman virtausnopeudet asetettiin massavirtaussäätimelle siten, että teoreettinen formaldehydipitoisuus on 250 ppb. Synteettinen ilma johdettiin vesihauteen läpi, josta saatiin kaasuun noin 12000 ppm vesipitoisuus. Käytetyn kaasupullon nimellinen pitoisuus 5 ppm ja valmistajan mittaama pitoisuus 5,86 ppm  $\pm$  10 %. Vertailupatruuna asetettiin pöydälle vetokaapin ulkopuolelle tausta-arvon määrittämistä varten. Mittauksen jälkeen patruunat suljettiin ilmatiivisti ja lähetettiin Labroc:lle analysoitavaksi.



Kuva 4. DNPH-patruunan näytteenoton PI-kaavio.

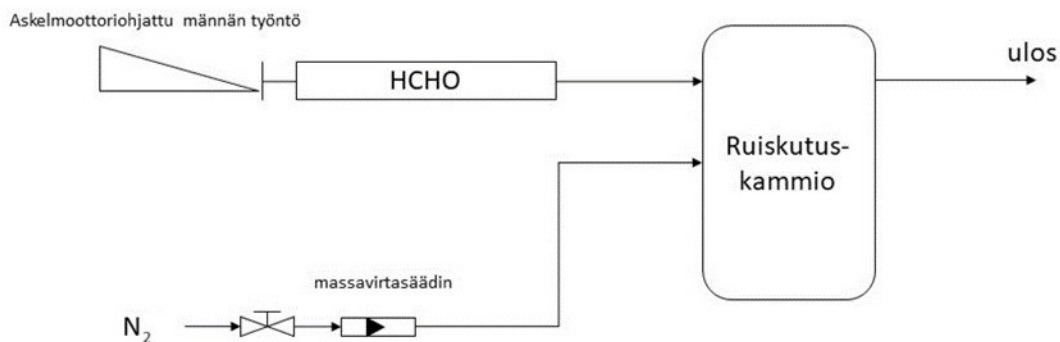
### 3.2 Gasmät kalibraattori

Gasmet Oy valmistaa kaasuanalysaattoreita teollisuuden päästökaasujen mittaamiseen sekä ilmastopäästöjen tutkimiseen ja päästöjen ympäristöturvallisuuden varmistamiseen. (Gasmet Oy, 2022.)

Gasmet-kalibraattori on salkkumallinen laite, joka sisältää ruiskupumpun, manuaalisen neulaventtiilin, massavirtausmittarin sekä ruostumattomasta teräksestä valmistetun ruiskutuskammion. Ruiskupumpulla syötetään tarkka määrä haluttua nestettä laimennoskaasun joukkoon ruiskutuskammioon. Kammiota lämmitetään syötettävään näytteeseen nähden sopivaan lämpötilaan. Kaasuvirtaus menee lämmitettävään ulosvirtausputkeen ja syntyy kaasuvirtaus, jonka konsentraatio tiedetään tarkasti. Kuvassa 5 on esitetty Gasmet-kalibraattorin toimintaperiaatteesta PI-kaavio. Laitteen sisällä on



massavirtasäädin, joka tässä tapauksessa toimii ainoastaan kaasuvirtausmittarina ja virtausta säädettiin ulkoisella massavirtasäätimellä. Gasmet-työssä valmistettiin tietyn konsentraation formaldehydikaasu ja mitattiin kaasun konsentraatio ja tarkistettiin laskettuun tulokseen nähden. (Temet Instruments, 2001.)



Kuva 5. Gasmet-kalibraattorin toimintaperiaate PI-kaaviona.

Excel taulukolla voidaan laskea käytettävät asetukset syöttönopeudelle ja lämpötilalle. Laskukaava taulukossa:

$$R = \frac{X * M * \left(1000 \frac{ml}{l}\right)}{22,4 \frac{l}{mol} * d} \quad X = \frac{N * \left(\frac{c}{100}\right)}{1 - \left(\frac{c}{100}\right)}, \quad (2)$$

Missä:

R on ruiskun syöttönopeus (ml/h)

X on kaasumaisessa muodossa olevan aineen kohdevirtaus (l/h)

M on aineen molekyylimassa (g/mol)

d on aineen tiheys (mg/ml)

N on N<sub>2</sub> virtausnopeus (l/h)

c on tavoitekonsentraatio

Liitteessä 1 on Excel taulukko lasketuista asetuksista. Laitteeseen asetettavat asetukset ovat ruiskun syöttönopeus, ruiskutusammion lämpötila sekä lämmitettävän ulosvirtausputken lämpötila. (Temet Instruments, 2001.)

Ensimmäiseksi laskettiin Excel taulukosta sopivat lähtöarvot. Tuotettu pitoisuus piti olla tarpeeksi suuri, jotta Pulsen mittaus olisi tarkka. Liuos oli tarkoitus valmistaa 37 % formaliinista. Laskuriin syötettiin 1:10 laimennos formaliinista. Laskurin mukaan liuoksen määrä ja syöttönopeudet olivat mittauksen kannalta hyvät ja päätettiin käyttää näitä lähtöarvoja. Hyvään mittaukseen sopivat arvot ovat sellaiset, että mittaukseen löytyy sopivan kokoinen ruisku ja näytettä voidaan tuottaa yli tunti sekä pitoisuus yli 1 ppm. Gasmet-kalibraattori ei itsessään sovi kalibrointinäytteen generointiin koska siinä on metanolia, mutta kalibroinnin oikeellisuus voidaan tarkistaa sellaisella laitteella, joka mittaa sekä formaldehydiä että metanolia tai laitteella, joka mittaa formaldehydiä selektiivisesti ilman ristiin kuuluvuutta metanolin kanssa. Pulse laite, jossa on sekä HCHO että CH<sub>3</sub>OH -filtterit, soveltuu tähän. Laserlaite soveltuu tähän myös, koska siinä ei ole ristiin kuuluvuutta metanolin kanssa. Pulsen mittauksen tarkkuudelle yli 1 ppm pitoisuus on sopiva. Laimennos valmistettiin 100 ml mittapulloon käyttäen 10 ml pipettiä. Lisättiin formaldehydiliuosta 10 ml ja täytettiin akkuvedellä 100 ml merkkiin ja sekoitettiin liuos. Käytössä olleen liuoksen tiedot:

Valmistaja: PanReac Applichem

Liuos: Formaldehyde – solution 37, A0877,0250

Retest date: 01/2022

Lot. 7K015325

Spesifikaatio:

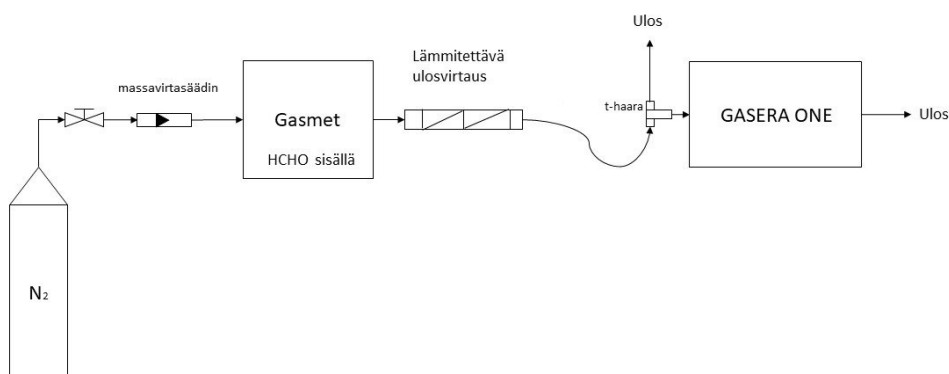
Assay(titr.) min 37 %

Sulfated Ash max. 0,005 %

Methanol 8–10 %

Chloride max. 0,0005 %

Liitteen 1 mukaisesti valittiin 25 µl ruisku ja asetettiin lämpötilat sekä syöttönopeudet. N<sub>2</sub>-kaasun syöttö tapahtui Brooks Instrument:n valmistaman massavirtaussäätimen kanssa. Syöttönopeus 1500 ml/min. Mittaaminen tapahtui Gasera One Pulsella, S/N 030001. Kuvassa 6. on piirretty PI-kaaviokuva Gasmetin ja Pulsen kytkennästä.



Kuva 6. Gasmet-kalibraattorin kytkentä GASERA ONE PULSEEN PI-kaaviona.

### 3.3 KIN-TEK

KIN-TEK Analytical Inc. on amerikkalainen yritys, joka valmistaa laitteita ja niiden käyttöön tarkoitettuja reagensseja, joilla on mahdollista valmistaa kaasuja, joiden pitoisuudet tunnetaan tarkasti. Kaasujen valmistamiseen käytetään permeaatiouunia. Kaasun permeatio tarkoittaa prosessia, jossa kaasu siirtyy läpäisevän materiaalin läpi. Tämä voi tapahtua esimerkiksi kaasun

diffuusion kautta materiaalin läpi tai tietyissä olosuhteissa myös paine-eron vaikutuksesta. Gaseran käytössä on KIN-TEK Flexstream Base-malli, jolla on tarkoitus valmistaa kalibrointi- ja tarkistuskaasu. Seoskaasuna käytetään typpeä ja formaldehydiä valmistetaan Trace Source™ permeaatioputkella (sarjanumero: 68679). Permeaatioputki on noin kynän kokoinen putki, jonka sisällä on reagenssiaine, joka permeoituu hitaasti putken seinämän läpi, tuottaen formaldehydiä seoskaasun joukkoon. Kalibrointisertifikaatin tietojen mukaan permeaationopeus on 2,164 ng/min 100 °C:ssa ja  $K_0$  0,746. Permeaatioputki laitetaan lasipullon sisälle ja lasipullo sijoitetaan permeaatiouuniin. Uuni on lämpövastus, joka on muotoiltu siten, että lasipullo menee lämmitysvastuksen sisälle. Formaldehydiä vapautuu permeaatioputkesta oikealla nopeudella, kun 100 °C lämpötila saavutetaan. Kaavan (3) mukaan voidaan laskea mitä kaasupitoisuuden odotetaan olevan. Kaasun virtausnopeus on 1000 sccm, laskennallinen konsentraatio on 1,61 ppm ± 3,5 %. Sccm on standardoitu yksikkö, jolla kuvataan virtausnopeutta. 1000 sccm on noin 1 l/min. (KIN-TEK, 2016.)

$$c = \frac{(E * K_0)}{F}, \quad (3)$$

Missä:

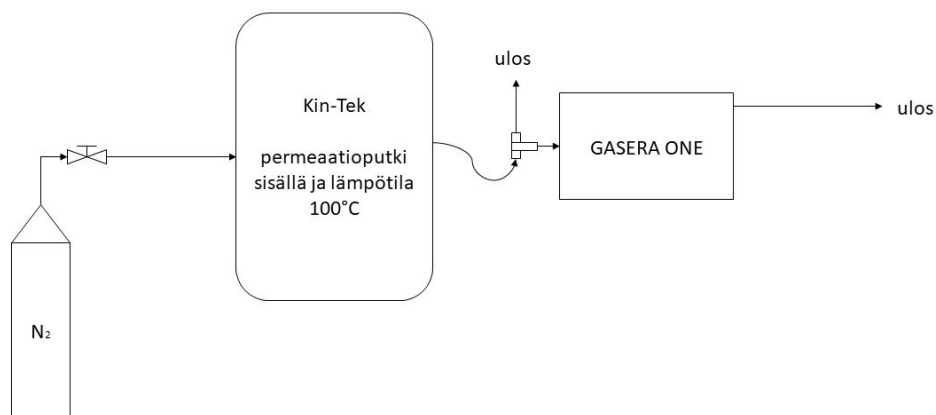
$c$  on konsentraatio, ppm

$E$  on permeaationopeus, joka löytyy sertifikaatista, ng/min

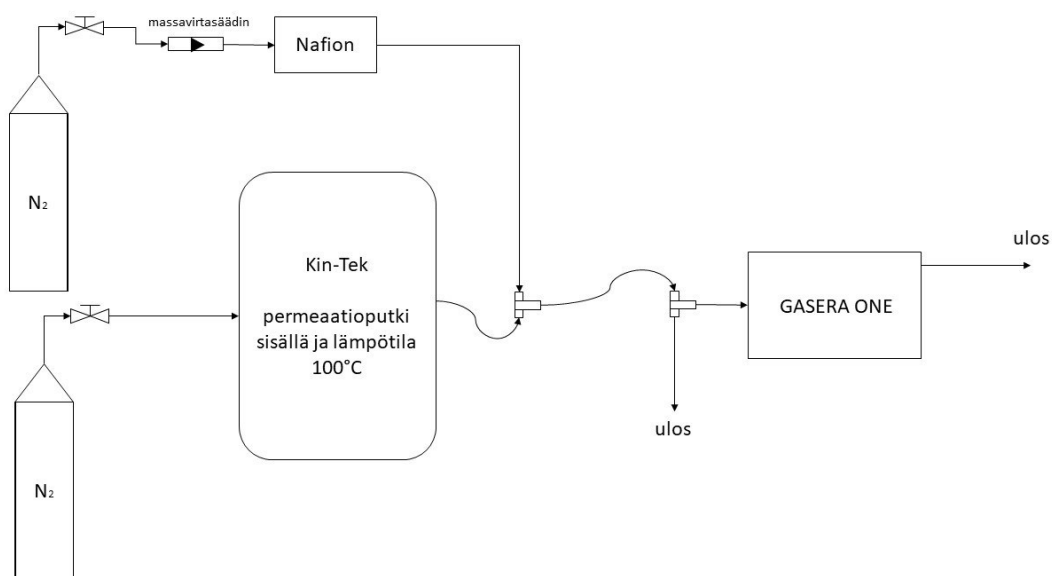
$K_0$  on aineesta riippuva luku, joka löytyy sertifikaatista

$F$  on virtausnopeus, sccm

Työssä tehtiin mittaukset Pulse- ja laserlaitteella. Laserlaite vaatii mitattavan formaldehydikaasun joukkoon vettä, koska mittaus käyttää veden absorbanssiipikkiä laserin aallonpituuden korjaamiseen. Vesi lisättiin Nafion™ putken kautta. Kuvassa 7 on esitetty PI-kaavio Pulselle ja Kuvassa 8 on esitelty PI-kaavio laserlaitteelle.



Kuva 8. KIN-TEK permealitiouunin kytkentä Pulse-laitteeseen PI-kaaviona.



Kuva 7. KIN-TEK permealitiouunin kytkentä laserlaitteeseen PI-kaaviona.

KIN-TEK permealitiouunilla tuotetulla kaasulla kalibroidaan Pulse- ja laserlaite, jolloin kalibrointinäytteen pitoisuus saadaan tarkistettua.

### 3.4 Titraus

Titrauksessa tutkittava näyte, analyytti, reagoi kemiallisesti siihen vähitellen lisättävän liuoksen, titrantin kanssa. Titrantin pitoisuus tunnetaan tarkasti. Titranttia lisätään tipoittain byretistä analyyttiin tarkoituksena etsiä se kohta, jossa titrantti kuluttaa analyytin täysin. Tätä kutsutaan ekvivalenttikohdaksi. Ekvivalenttikohda havaitaan indikaattorilla. Sopiva indikaattori valitaan ekvivalenttikohdan pH:n mukaan. Kun värimuutos tapahtuu ja ekvivalenttikohda löytyy, mitataan käytetty titrantti ja lasketaan tutkittavan näytteen konsentraatio. (Hänninen;Karpinen;Leskelä;& Pohjakallio, 2019.)

Tarkoituksena oli käyttää ja soveltaa toisen yrityksen työohjetta, jota ei ollut testattu käytännössä Gaseralla. Työohjeessa valmistetaan formaldehydikaasu permeaatiounissa paraformaldehydin ja typpikaasun kanssa. Tässä työssä käytettiin kaasupulloa, jossa valmistajan ilmoittama pitoisuus on 5,14 ppm. Toinen mittaus tehtiin KIN-TEK permeaatiounin tuottamasta kaasusta. Työn periaatteena on vetysulfiittimenetelmä, jossa tunnettu määrä formaldehydiä sisältävää ilmaa tai typpeä johdetaan kahden sarjaan kytketyn absorptiopullon läpi. Pullot sisältävät vetysulfiittiliuosta. Aldehydi reagoi vetysulfiitin kanssa muodostaen 1-hydroksisulfonaattikomplekseja. Absorptioliuoksessa oleva vetysulfiittijäännös hapetetaan ensin jodiliuoksella. Sitten hydroksisulfonaattikompleksi hajotetaan lisäämällä emäksistä liuosta. Tällöin vapautuu kerätyn formaldehydin määrää vastaava määrä sulfiittia. Vapautuneen sulfiitin määrä määritetään jodimetrisellä titrauksella. Liitteessä 2 on suomennettu työohje. (Innova AirTech Instruments, 1997.)

Titrauksessa käytetyt reagenssit on listattu työohjeessa. Titraukseen varattiin kaksi työpäivää. Ensimmäisenä päivänä valmistettiin ne liuokset, jotka säilyvät yli yhden päivän ja käynnistettiin KIN-TEK Flexstream seuraavan päivän keräilyä varten. Ohjeen Liuokset A, B ja F valmistettiin etukäteen. Kaikki punnitukset tehtiin samalla vaa'alla: Turku AMK BIO1560 tarkkuusvaaka.

A on keräilyliuos. 2,55 g natriummetabisulfiittia liuotettiin 250 ml tislattua vettä.

B on 0,25 M jodiliuos. 60,15 g jodia ja 150,35 g kaliumjodia liuotettiin 100 ml tislattua vettä. Kun kaikki oli liuennut, siirrettiin 1 l mittapulloon ja täytettiin tislattulla vedellä merkkiin asti.

F on puskuriliuos, joka valmistettiin natriumkarbonaatista. Ensin liuotettiin 160,02 g natriumkarbonaattia 1 l vettä. Liukeneminen oli hidasta ja sekoitusta pidettiin päällä. Kun liuos oli valmis, lisättiin 10 ml 100 % etikkahappoa ja tarkistettiin pH. pH-mittarina oli pH-mittari BIO1551. Mitattu pH oli 10,33 ja tavoite pH oli 10,3

KIN-TEK laitettiin käyttöön ja kytkentänä toimi sama kuin aikaisemmin työssä esitetty pulse-laitteen kytkentä. KIN-TEK permeaatiouunin keräily tehtiin samoilla asetuksilla, kuin aikaisemmin ja kaasun pitoisuus oli tällöin 1,61 ppm. Kaasupullo, jossa valmistajan ilmoittama pitoisuus on 5,14 ppm, syötettiin massavirtasäätimen läpi typen kanssa laimennossuhteella 3:10 nopeudella 1 l / min. Sekuntikellolla mitattiin syötön ajaksi 100 min.

Osa liuksista valmistettiin juuri ennen titrausta, koska ohjeen mukaan ne on valmistettava päivittäin. Liuos C on 0,0025M jodiliuos. Se valmistettiin ohjeen mukaan jodi-titrisolampullista 1 l mittapulloon. Tästä tehtiin laimennos pipetillä ottamalla 5 ml tätä liuosta 100 ml mittapulloon ja täytettiin tislattulla vedellä merkkiin.

Liuos D on 0,005 M natriumtiosulfaattiliuos. Se valmistettiin samoin kuin edellä kuvattu jodiliuos tiosulfaatti titrisolampullista 1 l mittapulloon, ja tehtiin samanlainen laimennos 100 ml mittapulloon.

Liuos E on 0,025 M vetysulfiittiliuos. Se valmistettiin ohjeen mukaan. Mitattiin 0,25 g vetysulfiittia ja liuotettiin 100 ml vettä.

Tärkkelysindikaattori valmistettiin lämmittämällä vettä ja lisäämällä 1,05 g tärkkelystä kiehuvaan veteen koko ajan sekoittaen. Tärkkelysindikaattori testattiin liuksella B ja värimuutos tapahtui.

Titrausta varten tehtiin titraustaulukko, taulukko 1, jota käytettiin apuna työssä. Taulukossa on merkitty nollanäyte ja absorptiopullojen näytteet. kohdat 1–6 ovat sellaisia, joiden tuloksia ei tarvita loppulaskuissa. Tärkein ja loppulaskussa käytettävä määrä on viimeinen titraus.

Taulukko 1. Titraustyön kulun seurantaan ja mittauksen merkitsemiseen tehty aputaulukko, jota luetaan vasemmalta oikealle. Jokaiseen sarakkeeseen on merkitty työn vaihe. Oranssi sarake on vaihe, jossa ei titrata.

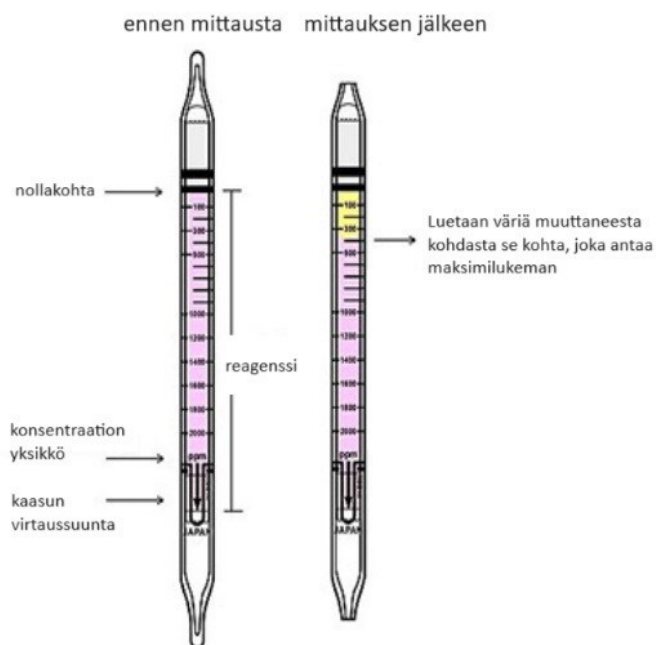
	vaiheet 1–2	vaihe 3	vaiheet 4–6	vaiheet 7–8	
	titrataan 0,25 M liuos B tumman sininen	titrataan 0,025 M liuos E väritön	lisätään 0,0025 M liuos C vaalean sininen	titrataan (fine gradient) 0,0025 M liuos C kunnes vaalean sininen	
Nollanäyte B			lisätään		ml
Absorptio 1.1			0,1 ml formaliinia		ml
Absorptio 1.2			lisätään		ml
Absorptio 2.1			Puskuriliuosta		ml
Absorptio 2.2			10 ml		ml

Ensimmäisenä vaiheena työssä oli 0,0025 M:n jodiliuoksen säätäminen 0,005 M:n natriumtiosulfaatilla. Tätä käytetään pitoisuuden määrityslaskuissa. Tässä vaiheessa otetaan 10 ml laimennettua C liuosta 100 ml mittalasiin. Lisätään 1 ml tärkkelysindikaattoria ja titrataan laimennetulla D liuoksella. Tulos kirjattiin ylös. Sen jälkeen suoritettiin työohjeen mukaiset titraukset nollanäytteelle, KIN-TEK permeaatiouunin keräilylle ja kaasuvälikampan kaasuvalmistajan kaasupullon keräilylle. Kaikki tulokset kirjattiin ylös ja laskettiin lopputulos työohjeen kaavan mukaan.



### 3.5 Kolorimetriset mittaputket

Kolorimetriset mittaputket ovat edullinen vaihtoehto, jos käytössä ei ole mitään menetelmiä, joilla voisi valmistaa kaasua tunnetulla pitoisuudella. Kolorimetriset mittaputket ovat suljettuja lasiputkia, joissa on mitta-asteikko ja reagenssit valmiina putken sisällä. Putket on usein suunniteltu käytettäväksi pumpulla, jolla imetään näytekaasu putken läpi. Putket myydään yleensä 10 kpl paketeissa ja pakettien hinnat vaihtelevat valmistajan mukaan ja hintaluokka on alle 10 € putkelta. DrägerTubes® ilmoittaa putkien mittaustarkkuudeksi 10 % ja mitta-alueeksi 0,2 ppm – 5 ppm tai 2 ppm – 40 ppm (Dräger, 2023.). Sensidyne ilmoittaa myös mittaustarkkuudeksi 10 %. Mitta-alueeksi ilmoitetaan 0,1 ppm – 4,0 ppm tai 0,05 ppm – 0,2 ppm (Sensidyne, 2023). RAE Systems ilmoittaa oman putken mittausalueeksi 0,1 ppm – 5,0 ppm tai 0,1 ppm – 40 ppm (RAE-Gasmonitors, 2023). Kuvassa 9 on esitelty yleisesti kolorimetristen mittaputkien toimintaa.



Kuva 9. Kolorimetristen mittaputkien toiminta.

Mittaputkien reagenssit vaihtelevat, mutta toimintaperiaate ja käyttö on kaikilla putkilla sama. Tässä esitellään esimerkkinä RAE-Gasmonitors putki. Putken läpi imetään 50 ml tai 100 ml näytettä riippuen putken ominaisuuksista. Putket ovat suljettuja lasiputkia ja ennen mittausta putken päät halkaistaan auki ja mittaus suoritetaan mahdollisimman nopeasti avaamisen jälkeen. Putken reagenssit reagoivat formaldehydin kanssa ja pH-muutos saa aikaan indikaattorin värimuutoksen. Tulos, eli konsentraatio, luetaan välittömästi imun jälkeen putken mitta-asteikolta. Putken reagenssit reagoivat ilmassa olevan formaldehydin kanssa, joten siksi tulos on luettava heti. Putkien etu on halpa hinta ja helppo käytettävyys. 10 % tarkkuus ei kuitenkaan sovellu kalibraattorin referenssimenetelmälle. Kolorimetrisiä mittaputkia voidaan mahdollisesti suositella joidenkin Gaseran asiakkaiden omien mittausten tarkistuksiin. (RAE-Gasmonitors, 2023.)

## 4 Tulokset

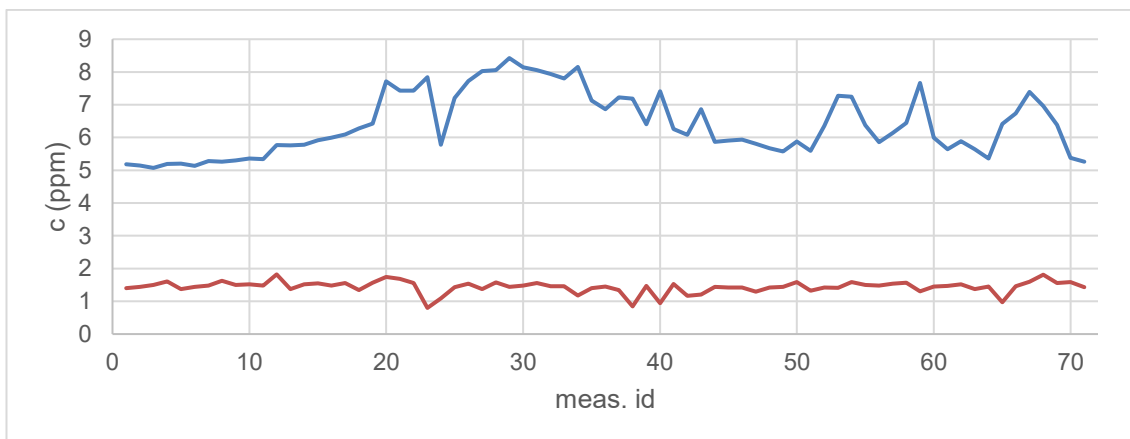
Tehtyjen mittausten perusteella todettiin, että KIN-TEK FlexStream Base on paras referenssimenetelmä. Menetelmä ei ole täydellinen, mutta se on tutkituista menetelmistä tarkin. Valmistaja lupaa menetelmälle  $\pm 3,5 \%$  tarkkuutta, joka on huomattavasti tarkempi kuin kaasupullojen valmistajan ilmoittama tarkkuus.

### 4.1 DNPH-patruuna

DNPH-patruunakeräilyn formaldehydipitoisuudeksi saatiin  $390 \mu\text{g}/\text{m}^3$  eli 318 ppb kaavan (1) mukaan. Mittausepävarmuudeksi ilmoitettiin 34 %, joka oli pettymys. Aikaisemmin mittausepävarmuus oli ilmoitettu huomattavasti pienemmäksi. Kuitenkin suuren mittausepävarmuuden vuoksi päätettiin, ettei tätä menetelmää tulla enää käyttämään. Mittausepävarmuus paranee, kun tehdään useampi rinnakkainen keräily ja otetaan jokaisesta mittaus, mutta hinta nousee liian korkeaksi. Lisäksi menetelmän hitaus on yksi haittatekijä. Tuloksen saamiseen menee päiviä.

### 4.2 Gasmät-kalibraattori

Gasmät-kalibraattorin tuottaman näytteen mittauksista saatiin tulokset, jotka siirrettiin tietokannasta Excel-taulukkoon ja taulukosta piirrettiin kuvaaja, joka on esitetty kuvassa 10. Laskettu formaldehydipitoisuus on 5,96 ppm ja mittauksen keskiarvo on 6,34 ppm. Tuotettu kaasu on mittauksen mukaan noin 6,4 % suurempi kuin laskettu pitoisuus. Lisäksi mittauksen keskihajonta on 0,98; joka on noin 15,4 % keskiarvosta, eli varsin huono. Metanolia oli liuoksessa 8–10 %, joten laskennallinen metanolipitoisuus on 1,29 ppm – 1,61 ppm. Mittauksen keskiarvo metanolille oli 1,44 ppm, joten mittaustulosta voidaan pitää oikeana.

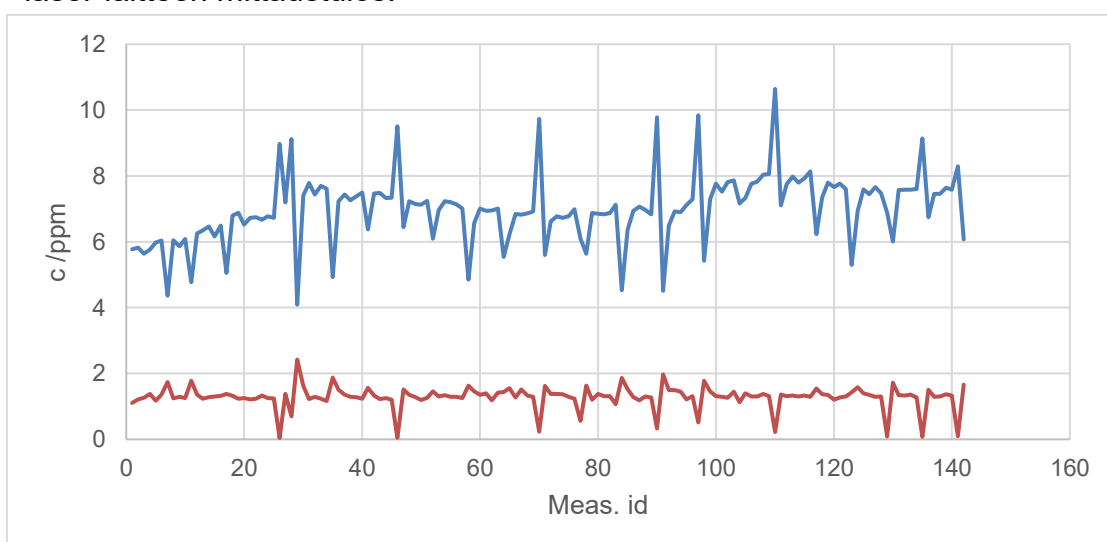


Kuva 10. Gaset-kalibraattorin tuottaman kaasun pulse-laitteen ensimmäinen mittaus. HCHO sinisellä ja CH<sub>3</sub>OH punaisella.

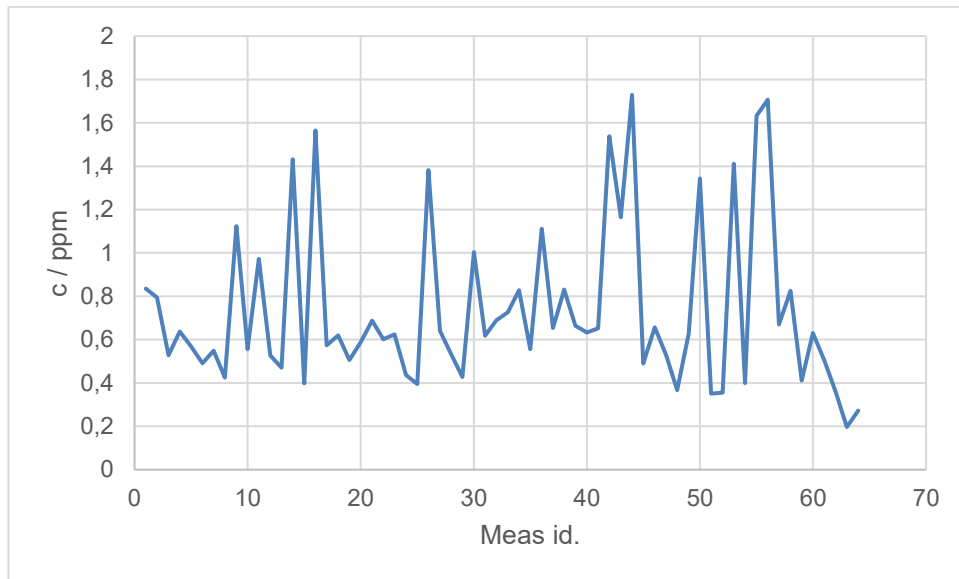
Mittausten jälkeen huomattiin, että 25 µl ruiskusta puuttui sisältä tiiviste.

Tarkistusmittaukset tehtiin 50 µl ruiskulla. Tarkistusmittauksen yhteydessä kokeiltiin muuttaa lämpötila-arvoja, jos saataisiin pienempi keskihajonta, muut arvot pidettiin samana. Lisäksi mittaukset tehtiin laser laitteella.

Laserlaitteeseen laimennettiin 3,7 % vielä 1/5 osaan, eli 0,74 % ja mittauksessa lisättiin vesipitoista tyypeä 50 % osuudella, jolloin ulos tuleva formaldehydin arvo olisi n. 595 ppb. Kuvassa 11 on pulsen mittaustulos ja kuvassa 12 on laser-laitteen mittaustulos.



Kuva 11. Gaset-kalibraattorin tuottaman kaasun pulse-laitteen toinen mittaus. HCHO sinisellä ja CH<sub>3</sub>OH punaisella.



Kuva 12. Gasmet-kalibraattorin HCHO mittaus laserlaitteella.

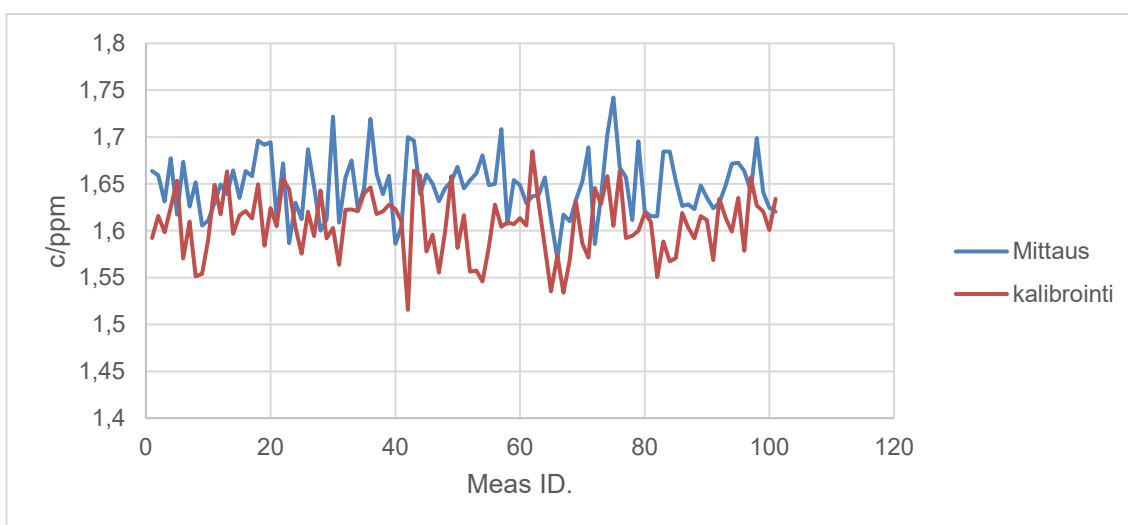
Mittauksissa huomattiin piikkejä ja normaalia suurempaa hajontaa. Lisäksi lämpötilan nostaminen aiheutti enemmän hajontaa, joten lämpötila pidettiin liitteen 1 taulukon mukaisena. Tulosta ei voi pitää luotettavana ja laitteessa on oltava joitain vikaa. Myöhemmin ilmeni, että laite tuotti samankaltaisia piikkejä myös muilla aineilla ja, että mäntää työntävässä askelmoottorissa on vikaa. Gasmet on epävarma, eikä se ole riittävän tarkka kalibraattorin referenssimenetelmäksi. Laitteella voidaan kuitenkin tehdä testauksia ja tarkistuksia.

#### 4.3 KIN-TEK

KIN-TEK permeaatiouuni antoi vähäisen hajonnan ja valmistajan ilmoittamaan tarkkuuden perusteella tarkemmat tulokset kuin Gasmet-kalibraattori. Menetelmä soveltuu kalibroitinäytteen oikeellisuuden tarkistamiseen. Laitteen haittapuolena on sen hitaus ja se että seoskaasua ( $N_2$  tai synteettinen ilma) kuluu paljon. Ennen mittauksia laitteen pitää antaa tasaantua asetetussa lämmössä kaasuvirtauksessa yön yli, jolloin mittaamiseen menee aina kaksi

päivää. Laite on kuitenkin automatisoitu siten, ettei käyttökuntoon asentamisen jälkeen mene enää aktiivista työaikaa. Kahdessa mittauksessa käytettiin Pulsea ja kolmessa mittauksessa laserlaitetta. Laserlaitteen mittaukseen oli lisättävä vettä ja formaldehydin konsentraatio laimennettiin puoleen vesipitoisella tyypellä.

Pulse-laitteen toinen mittaus tehtiin samoin kuin ensimmäinen. Ensimmäistä mittausta käytettiin Pulse-laitteen kalibrointiin ja toinen mittaus on tehty kalibroinnin jälkeen. Kuvassa 13 on molemmista mittauksista kuvaajat formaldehydipitoisuudelle. Taulukossa 2 on mittaustulokset.

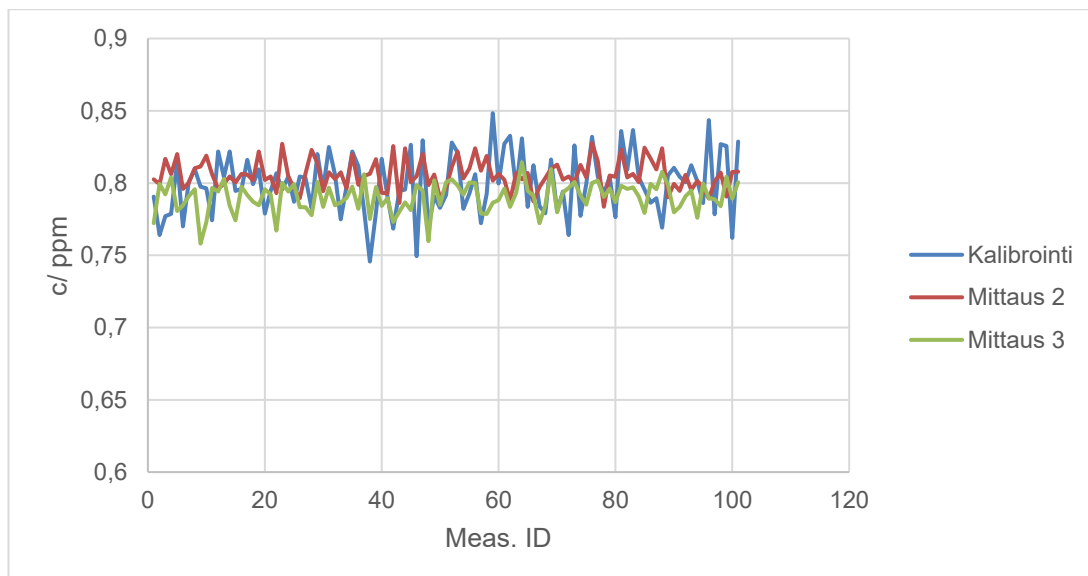


Kuva 13. Pulse-laitteen mittaukset KIN-TEK permeaatiouunin tuottamasta näytteestä. Punaisella on merkitty kalibrointiin käytettyä ensimmäistä mittausta ja sinisellä on toinen mittaus.

Taulukko 2. Pulse-laitteen mittaustulokset

Mittaus 1 (kalibrointi)		Mittaus 2	
Keskiarvo (ppm)	1,651	Keskiarvo (ppm)	1,620
Keskihajonta	0,025	Keskihajonta	0,023
Tavoite (ppm)	1,610	Tavoite (ppm)	1,610
Virhe (ppm)	-0,041	Virhe (ppm)	-0,010
Suhteellinen virhe	-2,500 %	Suhteellinen virhe	-0,006 %

Kuvassa 14 on laserlaitteen mittaustuloksista kuvaaja. Laserlaitteen ensimmäistä mittausta käytettiin laitteen kalibrointiin. Taulukossa 3 on mittaustulokset.



Kuva 14. Laserlaitteen mittaukset KIN-TEK permeaatiouunin tuottamasta näytteestä. Sinisellä on ensimmäinen mittaus, jota käytettiin kalibrointiin. Punaisella toinen mittaus ja vihreällä kolmas mittaus.

Taulukko 3. Laserlaitteen mittaustulokset.

Mittaus 1 (kalibrointi)		Mittaus 2		Mittaus 3	
Keskiarvo (ppm)	0,807	Keskiarvo (ppm)	0,800	Keskiarvo (ppm)	0,792
Keskihajonta	0,026	Keskihajonta	0,007	Keskihajonta	0,008
Tavoite (ppm)	0,805	Tavoite (ppm)	0,805	Tavoite (ppm)	0,805
Virhe (ppm)	-0,002	Virhe (ppm)	0,005	Virhe (ppm)	0,013
Suhteellinen virhe	-0,200 %	Suhteellinen virhe	0,600 %	Suhteellinen virhe	1,600 %

Kuten tuloksista nähdään, menetelmän keskihajonta ja suhteellinen virhe ovat hyvin pieniä. Näiden kolmen mittauksen minimi- ja maksimitulosten ero on 1,86 %. Menetelmä on toimiva ratkaisu.

#### 4.4 Titraus

Titraus oli monivaiheinen ja vaikeahko toteuttaa. Titraustyön toteutus vaatii kaksi työpäivää. Toisin kuin KIN-TEK permeaatiouunin kanssa, titraus vaatii aktiivista työaikaa koko toteutuksen ajan. Ensin pitää valmistaa suurin osa liuoksista ja tehdä keräilyt. Tämän jälkeen suoritetaan titraukset. Yhden mittaustuloksen saaminen vaatii 4 titrausta, joten mittavirheestä tulee korkea. Menetelmää ei tulla käyttämään kalibroinnin tarkistukseen. Titrauksen tulos oli liian pieni ollakseen uskottava. Työohjeessa ei ollut selitetty aineiden vaikutuksia selvästi, eikä ohjeessa ollut laskettu tai ilmoitettu millaiselle pitoisuusalueelle menetelmä on tarkoitettu. Oletettavasti tutkittavan kaasun formaldehydipitoisuus olisi pitänyt olla paljon korkeampi. Tarkistuksia tai uudelleen mittauksia ei tehdä, sillä menetelmä todettiin sopimattomaksi. Taulukkoon 4 on kirjattu yhden titrauksen tulokset.

Taulukko 4. Titrauksen aputaulukko täytettynä. Lisäksi taulukkoon merkittynä käytetty keräilykaasun määrä litroina sekä C liuoksen säätämiseen käytetty määrä.

KIN-TEK	LSA 100 kaasun määrä litroina 0,0025 M:n jodiliuoksen säätäminen 0,005 M:n natriumtiosulfaatilla:				10,2 ml
	vaiheet 1–2	vaihe 3	vaiheet 4–6	vaiheet 7–8	
	titrataan 0,25 M liuos B tumman sininen	titrataan 0,025 M liuos E väritön	lisätään 0,0025 M liuos C vaalean sininen	titrataan (fine gradient) 0,0025 M liuos C kunnes vaalean sininen	
Nollanäyte B	3,8	0,6	lisätään	0,2	ml
Absorptio 1.1			0,1 ml formaliinia	0,4	ml
Absorptio 1.2			lisätään	0,35	ml
Absorptio 2.1			Puskuriliuosta	0,1	ml
Absorptio 2.2			10 ml	0,1	ml

Tulokset laskettiin suoraan ohjeen kaavasta. Tulos laskukaavasta 0,0459 ppm ja oletettu mittaustulos oli 1,61 ppm. Tulosta ei voi pitää uskottavana.



## 5 Yhteenveto ja päätelmät

Opinnäytetyön tavoitteena oli etsiä menetelmä, jonka avulla GASERA ONE -laitteiden tarkkuutta voidaan parantaa formaldehydin mittaamisen osalta. KIN-TEK permeaatiouuni antoi riittävän tarkan näytteen, jotta laite voidaan kalibroida näytettä vasten ja laitteella voidaan tarkistaa Gaseran kalibraattorin tuottama kalibrintinäyte. Kun uusi menetelmä otetaan käyttöön, päästään luotettavasti  $\pm 3,5$  % mittaustarkkuuteen.

Työn aikana mitattiin monin tavoin formaldehydikaasua. HCHO-kaasu on hyvin tarttuvaa ja helposti polymeroituvaa kaasua. Luotettavan ja tarkan kaasunäytteen tuottaminen on hankalaa. Tämä osaltaan selittää miksi kaasunvalmistaja antaa formaldehydikaasun osalta tarkkuudeksi vain  $\pm 10$  %. Esimerkiksi metanolikaasulla tarkkuudeksi ilmoitetaan  $\pm 2$  %.

Helppoa ja edullista vaihtoehtoista menetelmää ei löytynyt. Kolorimetriset mittaputket ovat edullisia, mutta niiden mittaustarkkuus ei ole hyvä. GC/MS (kaasukromatografi/massaspektrometri) -laitteistot antavat tarkat mittaustulokset, mutta niiden hinta on korkea. Yksittäiset mittaukset kustantavat muutamasta sadasta muutamaan tuhanteen euroon, riippuen mittauksen ominaisuuksista. Kokonaiset GC/MS-laitteistot maksavat kymmeniä tuhansia euroja. Opinnäytetyössä tutkittu KIN-TEK permeaatiouuni oli Gaseralla jo valmiiksi. Työn toteutumiseksi piti vain lähettää laite huoltoon ja kalibroitavaksi. Tämän lisäksi hankittiin uusi formaldehydipermeaatioputki, jonka hinta oli kohtuullinen.

Kokonaisuus huomioiden KIN-TEK permeaatiouuni on sopivin vaihtoehto vertailumenetelmäksi.

## 6 Lähdeluettelo

ASTM. (2024). *About Us*. Noudettu osoitteesta ASTM International:

<https://www.astm.org/about/overview/fact-sheet.html>

Biswas, P.;Choudhary, R.;Panda, A.;Davidson, D. F.;& Hanson, R. K. (2022).

*Combustion and flame*. Noudettu osoitteesta Elsevier.

Chemeurope. (2024). *The Ideal Gas Law*. Noudettu osoitteesta

[https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Ideal\\_gas\\_law.html](https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Ideal_gas_law.html).

Christenhuis, E. (2001). *WHO assets*. Noudettu osoitteesta

[https://intranet.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0014/123062/AQG2ndEd\\_5\\_8Formaldehyde.pdf](https://intranet.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0014/123062/AQG2ndEd_5_8Formaldehyde.pdf)

Dräger. (2023). *Dräger-Tubes® for short-term measurements*. Noudettu

osoitteesta Draeger: [https://www.draeger.com/en-us\\_us/Products/Short-term-Tubes](https://www.draeger.com/en-us_us/Products/Short-term-Tubes)

European Union. (14. 07 2023). *KOMISSION ASETUS (EU) 2023/1464*.

Noudettu osoitteesta Eur-LEX: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/1464/oj>

Finlex. (2015). *545/2015*. Noudettu osoitteesta Sosiaali- ja terveysministeriön

asetus asunnon ja muun oleskelutilan terveydellisistä olosuhteista sekä ulkopuolisten asiantuntijoiden pätevyysvaatimuksista:

<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20150545#Pidm46434448951152>

Gasera Ltd. (2019). *Gasera One User Manual*. Turku: Gasera Ltd.

Gasera Oy. (2023). *Company*. Noudettu osoitteesta Gasera Oy:

<https://gasera.fi/company/>

Gasera Oy. (2023). *our-story*. Noudettu osoitteesta Gasera:

<https://gasera.fi/company/our-story/>

Gasmet Oy. (2022). *This is Gasmet*. Noudettu osoitteesta Gasmet Oy:

<https://www.gasmet.com/company/this-is-gasmet/>

Hemmilä, V.;Meyer, B.;Larsen, A.;Schwab, H.;& Adamopoulos, S. (2019).

*Influencing factors, repeatability and correlation of chamber methods in measuring formaldehyde emissions from fiber- and particleboards.* Noudettu osoitteesta Elsevier:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143749619301551?via%3Dihub>

Hänninen, H.;Karppinen, M.;Leskelä, M.;& Pohjakallio, M. (2019). 6.6 Titraus.

Teoksessa H. Hänninen;M. Karppinen;M. Leskelä;& P. Maija, *Tekniikan Kemia* (s. 131). Helsinki: Edita.

Innova AirTech Instruments. (1997). *Formaldehyde calibration of Multi-gas Monitor Type 1302.*

International light technologies. (2012). *NDIR gas sensors.* Noudettu osoitteesta intl-lighttech: <https://web.archive.org/web/20121205033418/http://www.intl-lighttech.com/applications/light-source-apps/ndir-gas-sensor/ndir-gas-sensor-index>

Kanemitsu, K.;Kunishima, K.;Saga, T.;Hariage, H.;Imasaka, T.;Hirayama, Y.;& Kakau, M. (2004). *Residual formaldehyde on plastic materials and medical equipment following low-temperature steam and formaldehyde sterilization.*

Noudettu osoitteesta Sciencedirect Elsevier: [https://www-sciencedirect-com.ezproxy.turkuamk.fi/science/article/pii/S019567010400475X?ref=cra\\_js\\_challenge&fr=RR-1](https://www-sciencedirect-com.ezproxy.turkuamk.fi/science/article/pii/S019567010400475X?ref=cra_js_challenge&fr=RR-1)

KIN-TEK. (2016). *Flexstream User's Manual.* Kin-Tek Analytical Inc.

Liukkonen, T.;& Jumpponen, M. (2016). *Altistuminen työympäristön haittatekijöille.* Noudettu osoitteesta TTL:

<https://www.ttl.fi/teemat/tyoturvallisuus/altistuminen-tyoympariston-haittatekijoille/kemiallisten-tekijoiden-hallinta-tyopaikalla/kemikaalit-ja-tyo-altistumistietosivusto/formaldehydi>

Niskanen, P.;& Mäkelä, J. (2023). *Tutkimusraportti.* Kuopio: Labroc.

NIST. (2024). *Unit conversions*. Noudettu osoitteesta Thermodynamic metrology group: <https://www.nist.gov/pml/sensor-science/thermodynamic-metrology/unit-conversions>

RAE-Gasmonitors. (2023). *RAE Systems Formaldehyde Colorimetric Gas Detection Tube, 0.1 - 5 ppmv (10 Tubes / Box) - H-10-121-05*. Noudettu osoitteesta <https://www.rae-gasmonitors.com/h-10-121-05.html>

RAE-Gasmonitors. (2023). *Using RAE Systems Colorimetric Gas Detection Tubes and Pumps*. Noudettu osoitteesta [https://store-c2n38.mybigcommerce.com/content/RAE%20Manuals/Manual\\_RAE-Tubes-and-Pumps.pdf](https://store-c2n38.mybigcommerce.com/content/RAE%20Manuals/Manual_RAE-Tubes-and-Pumps.pdf)

Sensidyne. (2023). *Sensidyne Colorimetric Gas Detector Tubes*. Noudettu osoitteesta [www.sensidyne.com](http://www.sensidyne.com): <https://www.sensidyne.com/colorimetric-gas-detector-tubes/detector-tubes/171sc-formaldehyde.php>

Suomen standardisoimisliitto. (2004). *SFS-EN 717-1*. Noudettu osoitteesta puupohjaiset levyt. Formaldehydipitoisuuksien määrittäminen osa 1: <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx#>

Suomen Standardisoimisliitto. (2010). *SFS-EN 14180 Sterilizers for medical purposes. Low temperature steam and formaldehyde sterilizers. Requirements and testing*. Noudettu osoitteesta SFS-online: <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/290589.html.stx#>

Suomen standardisoimisliitto. (2020). *8.3 Formaldehydin sekä joidenkin muiden haihtuvien ja erittäin haihtuvien karbonyyliyhdisteiden määrittäminen testikammion ilmasta*. Noudettu osoitteesta SFS-EN 16516:2017 + A1:2020: <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx#>

Suomen Standardisoimisliitto. (2024). *SFS – standardoinnin keskusjärjestö Suomessa*. Noudettu osoitteesta SFS.fi: <https://sfs.fi/sfs-ry/meista/>

Tammertekniikka. (2005). *Kemian merkintöjä ja kaavoja*. Teoksessa A.-K. Oy, *Tekniikan Kaavasto* (s. 184). Hämeenlinna: Karisto Oy.

Temet Instruments. (2001). *Gasmet calibrator, Instruction and operating manual*. Helsinki: Temet Instruments.

Vaisala. (2023). *Vaisalan kosteuslaskuri*. Noudettu osoitteesta Vaisala:  
<https://www.vaisala.com/fi/lp/humidity-calculator>

Zumdahl. (2009). Chapter 5: Gases. Teoksessa *Chemical Principles, 6th edition* (ss. 141 - 182). Boston: Houghton Mifflin Company.

## Gasmet laskentataulukko

### Formaldehyde

puht. 37 w-%

Molecular weight of the Formaldehyde (g/mol)

30,0310 Moolimassa

Density of Formaldehyde  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup> (=g/ml)]

1,0900 Tiheys labran lämpötilassa (25 C)

Target concentration of Formaldehyde [ppm]

161,00 Haluttu pitoisuus (kun lioksessa 100% haluttua kaasua)

Target flow of Formaldehyde in gaseous form (l/h)

0,01

Injection rate (ml/h)

0,016609

Injection rate (ul/h)

16,6 Tämä syötetään kalibraattorille

Injection rate asetustarkkuus riippuu ruiskun koosta!

Boiling point of Formaldehyde

96

Kalibraattorin uunin lämpötila:

93 C alle 180C

Kalibraattorin linjaston lämpötila:

106 C Max. 180C

Gas flow to calibrator:

1500,00 ml/min

90,0 l/h

Gas flow at 0°C (used in calculations)  
83,9 l/h

Ruiskun kokonaistilavuus  
0,025 ml  
Ruiskun tilavuudesta hukkaan menevä osuus  
20 % Alusta  
10 % Lopusta  
Ruiskun käyttökelpoinen tilavuus  
0,018 ml  
Ruiskun käyttökelpoisen tilavuuden kesto aika  
1,1 h  
63,2 min

Liuoksen sekoitussuhde	
Formaldehyde osuus	H2O osuus
3,70 %	96,30 %
Formaldehyde pitoisuus Gasmetin ulostulossa, ppm	H2O pitoisuus Gasmetin ulostulossa, ppm
5,96	155,04
Laimennus/seikoitus kaasuihin	
Formaldehyde virtaus ml/min	H2O virtaus, ml/min
1500	0
Formaldehyde pitoisuus, ppm	H2O pitoisuus, ppm
5,96	155

## Työohje formaldehydipitoisuuden määrittämiseksi titraamalla

Reagenssit:

Natriumdisulfiitti,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Jodi

Kaliumjodidi

Jodi titrisol 0,1 N ampulli

Natriumtiosulfaatti titrisol 0,1 N ampulli

Täikkelys indikaattori 0,5%

Konsentroitua formaliinia

Vedetön kaliumkarbonaatti

Etikkahappo 100 %

Periaate:

Vetysulfiittimenetelmä.

Tunnettu määrä formaldehydiä sisältävää ilmaa johdetaan kahden sarjaan kytketyn absorptiopullon läpi. Ne sisältävät vetysulfiittiliuosta. Aldehydi reagoi vetysulfiitin kanssa muodostaen 1-hydroksisulfonaattikompleksin. Absorberiliuoksessa oleva vetysulfiittijäännös hapetetaan ensin jodiliuksella. Sitten hydroksisulfonaattikompleksi hajotetaan lisäämällä emäksistä liuosta. Tällöin vapautuu kerätyn formaldehydin määrää vastaava määrä sulfiittia. Vapautuneen sulfiitin määrä määritetään jodimetrisellä titrauksella.



Työturvallisuus ja jätteen käsittely:

Käytössä normaali laboratorio vaatetus: suojalasit, laboratoriotakki sekä nitrilikäsineet

Työ tehdään vetokaapissa.

**Natriumdisulfiitti:** Haitallista nieltynä, vaurioittaa vakavasti silmiä. Kehittää myrkyllistä kaasua hapon kanssa. Ei saa tyhjentää viemäriin.

**Natriumtiosulfaatti titrisol:** Ei vaarallinen, voidaan tyhjentää viemäriin.

**Jodi ja jodi titrisol:** haitallista nieltynä, aiheuttaa ärsytystä iholle ja silmiin, erittäin myrkyllistä vesiliöille. Ei saa tyhjentää viemäriin.

**Natriumkarbonaatti:** ärsyttää ihoa ja silmiä. Voi ärsyttää hengitysteitä. Jäte: viemäriin.

**Formaliini:** Myrkyllistä nieltynä, tappavaa hengitettynä. Voimakkaasti ihoa syövyttävä ja silmiä vaurioittavaa. Jäte: ei saa tyhjentää viemäriin.

**Etikkahappo:** Väkevä liuos syövyttää voimakkaasti ihoa ja vaurioittaa silmiä. Jäte: vedellä laimennettu etikkahappo voidaan kaataa viemäriin.

**Tärkkelys indikaattori:** Ei haitallinen, voidaan tyhjentää viemäriin

**Kaliumjodidi:** Haitallista nieltynä, aiheuttaa ärsytystä iholle ja silmiin. Ei saa tyhjentää viemäriin

Liuokset:

A. Absorbointiliuos  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (Stabiili 1 kk)

Liuota 2,5 g natriumdisulfiittia tislattuun veteen 250 ml mittapulloon. Täytetään tislattulla vedellä merkkiin asti.

B. Jodiliuos 0,25 M (Säilyy 1 vuotta)

Liuota 60 g jodia ,150 g kaliumjodidia 150 ml:aan tislattua vettä 500 ml mittalasissa ja sekoitetaan kunnes liuennut. Siirretään 1000 ml mittapulloon ja täytetään tislattulla vedellä merkkiin asti.

C. Jodiliuos 0,0025 M

1. Rikotaan 0,1 N jodiampulli 1000 ml mittapulloon ja täytetään tislattulla vedellä merkkiin asti. (Säilyvyys ei tiedossa)

2. Otetaan 5 ml 1. vaiheen liuosta 100 ml mittapulloon ja täytetään tislattulla vedellä merkkiin. (Valmistetaan päivittäin ja säädetään 0,005 M natriumtiosulfaattilla D.)

D. 0,005 M Natriumtiosulfaattiliuos

1. Rikotaan 0,1 N Natriumtiosulfaattiampulli 1000 ml mittapulloon ja täytetään tislattulla vedellä merkkiin asti. (Säilyvyys ei tiedossa)

2. Otetaan 5 ml 1. vaiheen liuosta 100 ml mittapulloon ja täytetään tislattulla vedellä merkkiin. (Säilyvyys ei tiedossa)

E. 0,025 M Vetysulfiittiliuos (Valmistetaan päivittäin)

0,25 g Natriumdisulfiitia liuotetaan 100 ml:aan tislattua vettä koko ajan sekoittaen.

F. Puskuriliuos (pH 10,3) (Liuos säilyy rajoittamattoman ajan)

160 g vedetöntä natriumkarbonaattia liuotetaan 1000 ml:aan tislattua vettä. Lisätään 40 ml 100 % etikkahappoa koko ajan sekoittaen

Näytteenotto: Lisää 25 ml 0,1 M vetysulfiittia kuhunkin absorptiopulloon (virtaus enintään 1 l/min) näytekoko noin 100 l. Näytteen oton jälkeen annetaan olla vähintään ½ tuntia ennen analyysiä.

Analyysi:

0,0025 M:n jodiliuoksen säätäminen 0,005 M:n natriumtiosulfaattilla:

siirretään 10 ml 0,005 M:n natriumtiosulfaattia 100 ml:n mittalasiin. Lisätään 1 ml 0,5-prosenttista tärkkelysliuosta indikaattoriksi.

Titraataan 0,0025 M jodiliuksella 10 ml:n hienojakoisella 10 ml:aan byretillä vaaleansiniseen väriin.

Jodiliuoksen molariteetti lasketaan seuraavasti:

$$M = 0,025 / I$$

I on 0,0025 M jodiliuoksen määrä millilitroina, jota käytetään titrauksessa.

Siirretään absorptioliuos absorptiopulloista kahteen erilliseen 50 ml:n mittapulloon huuhtelemalla kaikki näyte mukaan. Laimennetaan 50 ml:ksi tislattua vedellä. Valmistetaan kaksi alinäytettä ja otetaan 10 ml kustakin pullosta ja laitetaan ne kahteen 100 ml:n mittalasiin.

Jokaiselle neljälle näytteelle ja reagenssin nollanäytteelle on tehtävä seuraavat määritykset. Nollanäytteessä on kaikki reagenssit paitsi mitattava liuos

- 1) Lisätään 1 ml tärkkelysindikaattoria.
- 2) Titraataan näyte 0,25 M:n jodiliuksella, kunnes näytteessä näkyy tummansininen väri.
- 3) Titraataan näyte välittömästi sen jälkeen 0,025 M vetysulfiittiliuksella, kunnes se on väritön.
- 4) Lisätään 0,0025 M jodiliuosta, kunnes väri on vaaleansininen.
- 5) Lisätään 0,1 ml formaliiniliuosta pipetillä.
- 6) Lisätään noin 10 ml puskuriliuosta.
- 7) Titraataan välittömästi 0,0025 M jodiliuksella 10 ml:n hienojakoisella byretillä, kunnes väri on vaaleansininen.
- 8) Merkitään titraukseen käytetyn 0,0025 M jodiliuoksen määrä muistiin.

Laskelmat:

Formaldehydin kokonaismäärä lasketaan seuraavasti:

Käytetty 0,0025 M jodiliuoksen määrä:

Absorberipullo 1, osanäyte 1 I.a. ml

Absorptiopullo 1, osanäyte 2 I.b. ml

Absorberipullo 2, osanäyte 1 II.a. ml

Absorptiopullo 2, osanäyte 2 II.b. ml

kokonaismäärä: I.a. + I.b. + II.a. + II.b. = T

Yhden näytteen keskiarvo: T/2 ml (a)

Reagenssinollan keskiarvo: B/2 ml (b)

Osanäytekerroin: Kokonaisnäytemäärä (ml) / osanäytemäärä (ml) = 50/10 (c).

0,0025 M jodiliuoksen molariteetti, M (d)

Täyden näytteen korjattu jodin määrä mmol I<sub>2</sub>:na on yhtä suuri kuin absorboituneen formaldehydin kokonaismäärä mmolina.

$$(a-b) \cdot c \cdot d \cdot 10^3 \text{ mmol formaldehydiä.}$$

formaldehydipitoisuus (mmol formaldehydiä) muunnetaan formaldehydin tilavuudeksi (ml) seuraavasti:

$$ml_{\text{formaldehydi}} = mmol_{\text{formaldehydi}} \cdot 22,4 \cdot (273+t)/273$$

jossa t on lämpötila °C

formaldehydipitoisuus ppm:nä:

ppm formaldehydiä = mmol formaldehydiä/LSA. jossa LSA on näytteenottoa varten otetun ilman näytetilavuus litroina