



# Kaasukromatografian käyttöönotto

Elias Partanen

OPINNÄYTETYÖ  
Huhtikuu 2025

Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

PARTANEN, ELIAS:  
Kaasukromatografian käyttöönotto

Opinnäytetyö 56 sivua, joista liitteitä 11 sivua  
Huhtikuu 2025

---

Työn tavoitteena oli käyttöönottaa kolmen analyysilinjan venttiilikaasukromatografi Tampereen yliopiston bio- ja kiertotalouden laboratorioon. Laitteella tutkittavia kaasuja käytetään teollisuudesta sekä biologisista ja termisistä prosesseista syntyvien kaasujen sekä synteettisten kaasuseosten tutkimiseen. Tarkoituksena oli kirjoittaa käyttöohje, kehittää manuaalinen ruiskuinjektiomenetelmä, luoda pohjamenetelmä laboratorion tarpeisiin ja kartoittaa laitteen toimintakykyä. Laitteen toimintakykyä oli tarkoitus kartoittaa määrittämällä analyysilinjojen lineaariset mittausalueet, toistotarkkuudet sekä mittaus- ja havaitsemisrajat. Laitteelle kirjoitettu käyttöohje on jätetty pois julkisesta raportista Tampereen yliopiston toiveesta.

Muut käyttöönottoon sisällytetyt tavoitteet saavutettiin, mutta toimintakyvyn kartoittaminen jäi suunniteltua suppeammaksi, koska laitteessa ja laimennuksiin käytetyissä kaasupusseissa havaittiin ilmavuoto. Jatkossa olisi hyvä ottaa yhteyttä laitteen valmistajaan ja selvittää, voidaanko ilmavuoto estää. Kolonnien erottelukyky ja detektorien lineaarinen mittausalue olisi hyvä määrittää uudelleen, kun ilmakontaminaatio on ehkäisty.

## **ABSTRACT**

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

PARTANEN, ELIAS:  
Commission of a Gas Chromatograph

Bachelor's thesis 56 pages, appendices 11 pages  
April 2025

---

The purpose of this work was to commission a custom three-line valve gas chromatograph for the Bio- and Circular Economy Laboratory at Tampere University. It will be used to analyse gases from industrial, biological and thermal processes, as well as synthetic gas mixtures. The objectives set for this goal were writing instructions for using the instrument, developing a method for manual injection of the sample, creating a base template for the future analyses and assess the performance of the instrument. The assessment of the performance was done by determining the linear measurement range, repeatability, limit of detection and quantification of the different analysis lines. The instructions for using the instrument have been omitted from the public report at the request of the University of Tampere.

Other objectives were achieved but the performance of the instrument was not assessed as thoroughly as intended since an air leak was detected in the instrument and in the gasbags used for dilutions. In the future, it is recommended to contact the manufacturer and find out if the air leak can be prevented. The resolution of the columns and the linear measurement range of the detectors should be redefined once the air leak has been fixed.

---

Key words: chromatography, gas chromatography

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	6
2	KROMATOGRAFIA JA SEN SOVELTAMINEN TEOLLISUUDESTA JA BIOLOGISISTA PROSESSEISTA SYNTYVIEN KAASUJEN ANALYSOINTIIN.....	7
2.1	Kromatografian sovellukset.....	7
2.2	Kromatografia.....	7
2.3	Kaasukromatografia.....	8
2.4	Kaasukromatografiassa käytetyt kolonnityypit sekä kaasuanalyysiin soveltuvia kolonneja.....	8
2.5	BID-, TCD-, ja MS- detektorit .....	11
2.5.1	Dielectric-barrier discharge ionization detector (BID) .....	11
2.5.2	Lämmönjohtokykydetektori (TCD) .....	13
2.5.3	Massaspektrometri (MS) .....	15
2.6	Teollisuudesta, biologista ja termisistä prosesseista syntyviä kaasuja.....	17
2.7	Mittaus- ja havaitsemisraja sekä toistotarkkuus .....	17
3	KÄYTTÖÖNOTETTAVAN LAITTEEN TOIMINTA JA TUTKIMUSMENETELMÄT .....	19
3.1	Laitteiston kokoonpano .....	19
3.2	Välineet ja näytteenotto .....	20
3.3	Injektioilavuus.....	24
3.4	Menetelmän luominen.....	25
3.5	Mittausalueet.....	27
3.6	Määritys- ja havaitsemisrajat sekä toistotarkkuus .....	28
3.7	Lämmönjohtokykydetektorin mittausalue .....	28
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	29
4.1	BID- ja MS-analyysilinjojen mittausalueet sekä LOD ja LOQ .....	29
4.2	Lämmönjohtokykydetektorin mittausalue .....	34
4.3	Toistotarkkuus.....	35
4.4	Menetelmäpohja ja käyttöohjeet.....	36
5	POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	37
	LÄHTEET .....	42
	LIITTEET .....	46
	Liite 1. Käyttöohjeet .....	46
	Liite 2. Menetelmäpohja.....	47
	Liite 3. Detektorien ilmapuodot.....	52
	Liite 4. Msieve- kolonnin käännöksestä aiheutuvat piikit.....	53

Liite 5. BID-detektorin ylärajan määrittämiseen mitatut vasteet 10 000–75 000 ppm metaani pitoisuuksilla .....	54
Liite 6. MS-detektorin mittauskyvyn ylärajan määrittämiseen mitatut vasteet 50 000–175 000 ppm.....	55
Liite 7. BID- ja MS- detektorien mittauskyvyn alarajojen määrittämiseen mitatut arvot .....	56

## 1 JOHDANTO

Kaasukromatografia on erittäin laajalti käytetty laboratorioinstrumentti. Sen sovelluksia käytetään laboratoriotason työskentelystä teollisuuteen ja jopa avaruustutkimukseen asti. Tampereen yliopiston bio- ja ympäristölaboratorio hankki uuden monikäyttöisen kaasukromatografian, jota tullaan käyttämään teollisuudesta, biologisista ja termisistä prosesseista syntyvien kaasujen sekä synteettisten kaasuseosten tutkimiseen. Laitteisto poikkeaa perinteisestä kaasukromatografista, koska se sisältää kolme erillistä analyysilinjaa, joiden näytteensyöttö toimii painestetuiden kääntöventtiilien avulla. Laitteessa on myös suhteellisen uusi BID-detektori, josta ei ole paljoa suomeksi julkaistua tietoa.

Bio- ja kiertotalouden yksikön tutkimuksen keskiössä ovat kestävät järjestelmät materiaalikiertoon, kemikaalien, polttoaineiden ja materiaalien tuottaminen sekä energia-, ympäristö-, ja biotekniikan prosessit. Tutkimuksen päämääränä on kehittää materiaaleja ja teknologioita puhtaamman ja turvallisemman ympäristön takaamiseksi.

Työn tavoitteena on käyttöönottaa hankittu kaasukromatografi Tampereen yliopiston bio- ja kiertotalouden laboratorioon. Työn tarkoituksena on kartoittaa laitteen toimintakykyä selvittämällä tulosten paikkansapitävyys ja manuaalisen injektioon liittyvät rajoitteet, kuten pienin injektioilavuus, jolla laitteisto antaa toistettavia tuloksia. Lisäksi tarkoituksena on menetelmäpohjan kehittäminen tuleville käyttäjille ja käyttöohjeiden kirjoittaminen. Työn aikarajana oli kaksi kuukautta, joten toimintakyvyn kartoittamista tehtiin sen sallimissa rajoissa.

## **2 KROMATOGRAFIA JA SEN SOVELTAMINEN TEOLLISUUDESTA JA BIOLOGISISTA PROSESSEISTA SYNTYVIEN KAASUJEN ANALYSOINTIIN**

### **2.1 Kromatografian sovellukset**

Kromatografia on hyvin tärkeä tutkimusmenetelmä monilla eri tieteenoaloilla sen monikäyttöisyyden vuoksi. Sen avulla voidaan erotella, puhdistaa ja tunnistaa eri yhdisteitä kvantitatiivisesti sekä kvalitatiivisesti monimutkaisista matriiseista. Kromatografista erottelua voidaan tehdä esimerkiksi analyytin muodon, koon tai sen varauksen mukaan. (Chandana ym. 2022, 73–101.). Kromatografiaa käytetään hyvin laajalti laboratoriotason työskentelystä teollisuuteen asti. Sitä on käytetty jopa avaruustutkimuksessa Saturnuksen suurimman kuun, Titaanin, ilmakehän tutkintaan (Niemann ym. 2006, 779.).

### **2.2 Kromatografia**

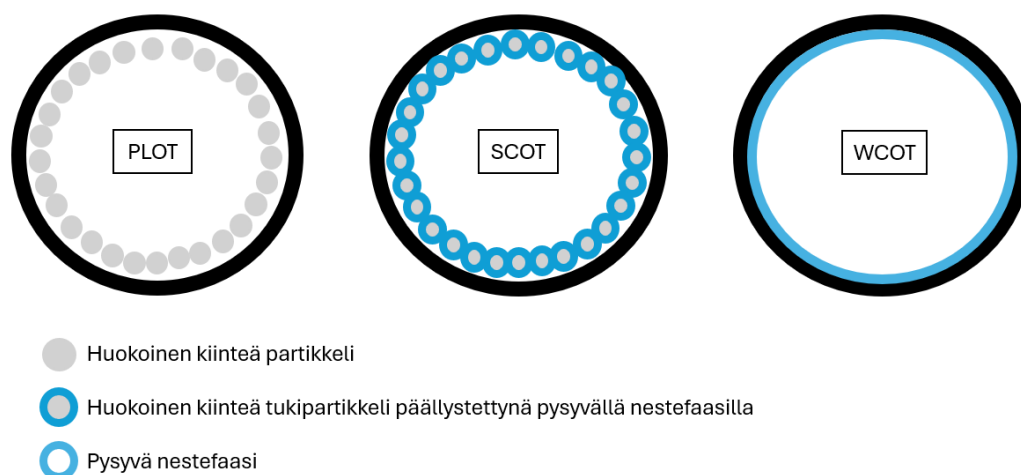
Kromatografiassa erotetaan seoksen komponentit toisistaan jakamalla ne kahden faasin välillä. Toinen faaseista on pysyvä faasi, joka voi olla pinnoite, filmi, huokoinen päällyste tai neste. Pysyvän faasin läpi tai sen yli johdetaan liikkuvan faasin virta. (Poole 2000, 40–64.). Seoksen komponentit siis kulkeutuvat liikkuvan faasin mukana ja ovat vuorovaikutuksessa pysyvän faasin kanssa. Erottelu tapahtuu adsorptioiden ja desorptioiden sarjana, kun näytteen komponentit kulkeutuvat pysyvää faasia pitkin liikkuvan faasin mukana (Poole 2000, 40–64.).

### 2.3 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia jaetaan yleensä kahteen eri ryhmään käytettävän kiinteän faasin mukaan eli kiinteäkaasukromatografiaan (GSC) ja nestekaasukromatografiaan (GLC) (Berezkin ja Topchiev 2013, 35). Liikkuvana faasina käytetään inerttiä kantajakaasua, kuten heliumia, typpeä, argonia tai vetyä. Nestekaasukromatografiassa pysyvä faasi on nestettä. Se voidaan levittää suoraan putken sisäpinnalle tai käyttäen tukirakennetta. Käytettävä tukirakenne voi toimia osana erotte-  
lua. Kiinteäkaasukromatografiassa pysyvä faasi on kiinteä. Putken ja pysyvän faasin yhdistelmää kutsutaan kolonniksi. Kolonnin pakkaustapa vaikuttaa sen erottelukykyyn. (Sewell 2000, 558–566.)

### 2.4 Kaasukromatografiassa käytetyt kolonnityypit sekä kaasuanalyysiin soveltuvia kolonneja

Kolonnista voidaan tehdä joko pakattu kolonni tai kapillaarikolonni. Pakattu kolonni täytetään kokonaan pysyvällä faasilla. Pysyvä faasi voidaan myös levittää kolonnin seinämille jättäen putken keskelle avoimen reitin. Näin pakattua kolonnia kutsutaan kapillaarikolonniksi. Kapillaarikolonneja voidaan valmistaa erita-  
voin (kuvio 1). Pysyvä faasi voidaan levittää suoraan käsittelemättömän kolonnin pinnalle (wall-coated open-tubular (WCOT) column). Kolonnista voidaan myös tehdä huokoinen (porous-layer open-tubular (PLOT) column) etsaamalla kolonnin sisäpinta huokoiseksi tai käyttäen huokoisia partikkeleita pysyvänä faasina. Huokoisia partikkeleita voidaan myös käyttää tukena nestefaasille. (support-coated open-tubular (SCOT) column). (Sewell 2000, 558–566.)



KUVIO 1. PLOT-, SCOT- ja WCOT-kapillaarikolonnit.

Kaasuanalyysihin, kuten teollisuudesta, biologisista ja termisistä prosesseista syntyvien kaasujen sekä synteettisten kaasuseosten tutkimiseen soveltuvia kolonneja on listattu taulukkoon 1. Niiden tulee kyetä käyttötarkoituksestaan riippuen erottelemaan orgaanisia ja epäorgaanisia kaasuja sekä normaalioloissa kaasumuodossa pysyviä kaasuja (esimerkiksi happi tai typpi) toisistaan.

TAULUKKO 1. Kaasuanalyysiin soveltuvia kolonneja

<b>PoraPak-Q Packed Column</b> 1 m x 1/16", 1 mm, 80/100 mesh	<b>SH-Rt-Msieve 5A PLOT Column</b> 30m x 0,53 mm, 50 µm restek	<b>GS-GasPro Column</b> 30 m x 0,32 mm ID
<b>ShinCarbon Micro-packed Column</b> 2 m x 0,53 mm ID restek	<b>SH-Q-BOND PLOT Column</b> 30 m x 0,53 mm, 20 µm restek	

PoraPak-Q Packed Column on etyyliivinyylibentseenillä ja divinyylibentseenillä pakattu kolonni. Sillä on hyvä erottelukyky hiilivedyille, orgaanisille yhdisteille ja typen oksideille. (Analytical Columns n.d; Restek 2025a.). PoraPak Q on vain hieman polaarinen ja on tarkoitettu yleiseen käyttöön. Pakkausmateriaali on huokoista polymeeriä, joka soveltuu hyvin kiinteäkaasukromatografiaan. (Nagy ja Doaa 2009, 1.)

ShinCarbon Micropacked Column on pakattu käsitellyllä hiilellä. Sillä on hyvä erottelukyky epäorgaanisille kaasuille ja lyhyille hiilivedyille. Se kykenee erottelamaan yhtäaikaisesti  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  ja  $C_2H_6$  toisistaan. Kolonni ei kuitenkaan päästä vettä läpi vaan se kerääntyy kolonniin. Vesi ei heikennä kolonnin toimintakykyä ja se voidaan poistaa paahtamalla kolonni. (Shinwa Chemical Industries LTD n.d.)

SH-Q-BOND PLOT -kolonni on pakattu divinyylibentseenillä. Divinyylibentseeni on hydrofobista huokoista polymeeriä, joka erottelee polaarisia ja ei polaarisia yhdisteitä. Hydrofobisuus mahdollistaa veden pitoisuuden määrittämisen yhdisteistä. Kolonnilla on hyvä erottelukyky lyhyille hiilivedyille, isomeereille ja alkaaneille 10 hiilen ketjuihin asti. Se soveltuu hyvin analysoimaan liuottimia, alkoholeja, poolisia syttyviä yhdisteitä sekä hiilidioksidia (Restek 2025b.).

SH-RT Msieve 5A PLOT -kolonni on niin kutsuttu molekyyliseula. Molekyyliseulat ovat yleisesti pakattu synteettisesti valmistetulla zeoliitilla. Zeoliitilla on huokoinen rakenne ja hyvä adsorptiokyky (Robards ja Ryan 2022.). Se erottelee hyvin pysyviä kaasuja, kuten He, Ne, Ar,  $O_2$ ,  $N_2$ , Xe, Rn,  $CH_4$ , and  $CO$ , mutta hiilidioksidi  $CO_2$  ei eluoidu kolonnista. Pakkausmateriaali on myös hyvin hydrofiilistä, joten se adsorboi vettä. (Restek 2025c; Restek 2025d.). Hiilidioksidi ei eluoidu kolonnista ja vesi heikentää sen suorituskykyä ajan myötä, joten kolonni tulee paahtaa uudelleen aika-ajoin. Kolonnin yhteiskäyttö SH-Q-BOND-kolonnin kanssa mahdollistaa veden, hiilidioksidin sekä pysyvienkaasujen yhtäaikaisen analysoinnin (Agilent 2018.).

GS-GasPro-kolonni on pakattu huokoisella piioksidilla. Piioksidi on hydrofobista. (Agilent 2025.). Kolonni erottelee epäorgaanisia, orgaanisia sekä herkästi syttyviä kaasuja ja sen selektiivisyys on laajempi, kuin muilla PLOT-kolonneilla. Sen toimintaan ei myöskään vaikuta vesi, hiilidioksidi tai rikkikaasut, toisinkuin kolonnieihin, jotka on täytetty alumiinioksidilla tai huokoisilla polymeereillä. (Armstrong, Reid ja Luong 1996, 5.)

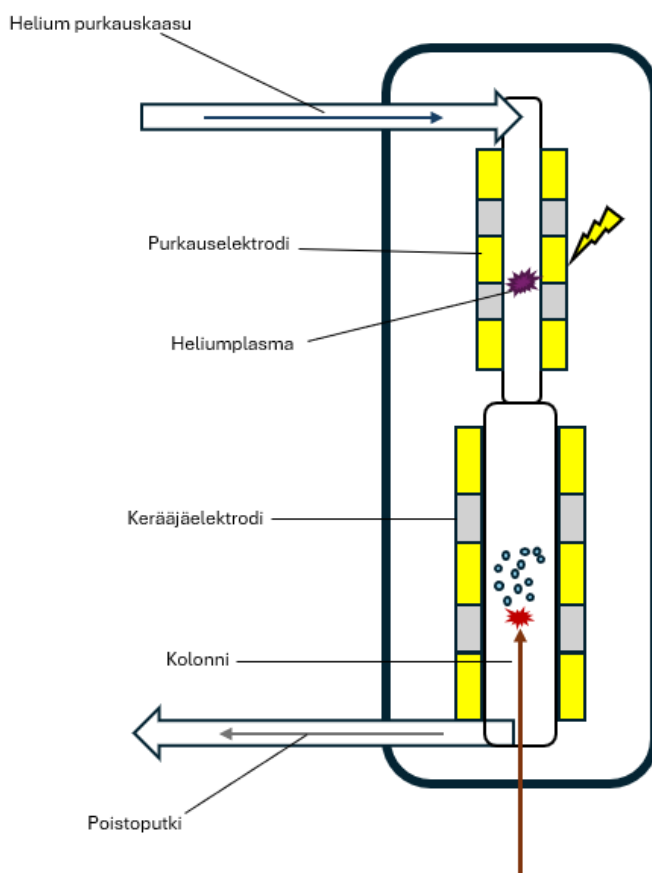
## 2.5 BID-, TCD-, ja MS- detektorit

### 2.5.1 Dielectric-barrier discharge ionization detector (BID)

Dielectric-Barrier Discharge Ionization Detector (BID) on suhteellisen uusi detektori. Sen kehittivät Shimadzu Corporation yhteistyössä Osakan yliopiston kanssa vuonna 2013 (Shinada ym. 2013.). BID-detektori kykenee tunnistamaan kaikki epäorgaaniset ja orgaaniset yhdisteet paitsi heliumin ja neonin. Monikäyttöisyydestään huolimatta, sitä on käytetty tähän asti pääosin kaasuanalyysiin (Lopes, Fernandes ja Nascimento 2021, 614–633.).

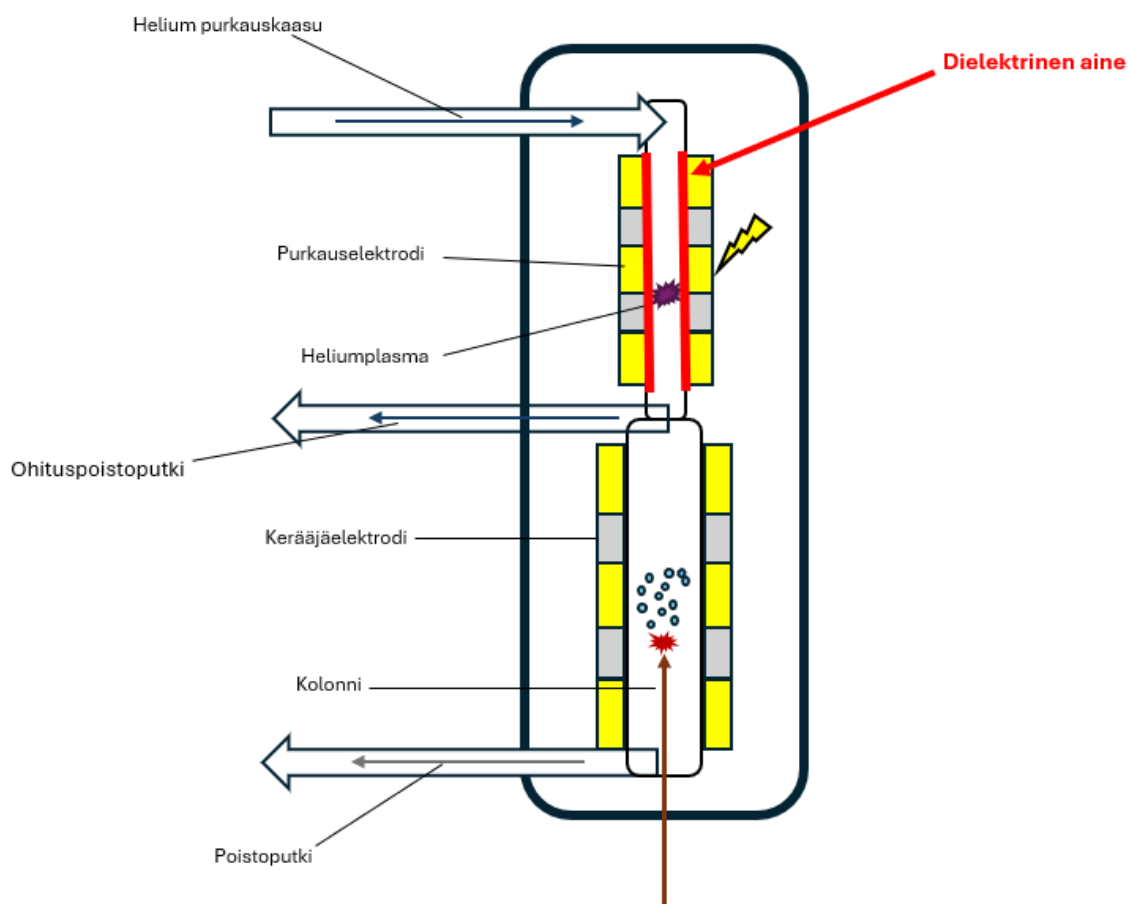
BID-detektorin valmistajan Shimadzu Corporation ilmoittamat pienimmät pitoisuudet, jota detektorilla voi mitata ovat noin 0,05 ppm. Detektorilla on kuitenkin mitattu luotettavasti huomattavasti pienempiäkin pitoisuuksia, jopa 0,001 ppm asti (Lopes ym. 2021.).

Perinteisen purkaus-ionisaatiodetektorin toiminta perustuu näytteen ionisaatioon viritystilassa olevalla heliumilla (kuvio 2). Ensin helium viritetään luomalla korkean jännitteen pulssi purkauselektrodien väliin. Seuraavaksi heliumin ultraviolettisäteily, jota se luovuttaa palatessaan perustilaansa, ionisoi näytteen. Lopuksi heliumin ionisoimat elektronit rekisteröityvät jännitteenä kerääjäelektrodilla. (Shimadzu Corporation n.da.)



KUVIO 2. Perinteinen ionisaatiodektori.

BID-detektorissa (kuvio 3) purkauselektrodit ovat peitetty dielektrisellä aineella. Tämä rajaa sähköisen purkauksen virran voimakkuutta, jotta elektrodit tai purkauskammio eivät ylikuumene. Virran voimakkuuden rajaus saa aikaan stabiilin purkauksen matalassa lämpötilassa. Plasma syntyy siis lähes huoneenlämmössä. Heliumin luovuttaman säteilyn energia on suuri (17,7 elektronivoltia eV), joten se kykenee ionisoimaan kaikkia muita yhdisteitä paitsi neonia (Wang, Lock, Whitney ja Taylor 2014, 2.). Dielektrinen aine estää plasman ja elektrodien välisen kontaktin, joten elektrodit eivät pääse vahingoittumaan plasman sputteroinnin takia (Shimadzu Corporation n.da.). Sputteroinnissa kiinteän materiaalin pinnalta irtoaa hiukkasia, kun sitä pommitetaan plasman energisillä hiukkasilla. Detektoriin on myös lisätty ohituspoistoputki, jonka tarkoituksena on poistaa osa helium purkauskaasusta, jota käytetään plasman generoimiseen (Shinada ym. 2013.).



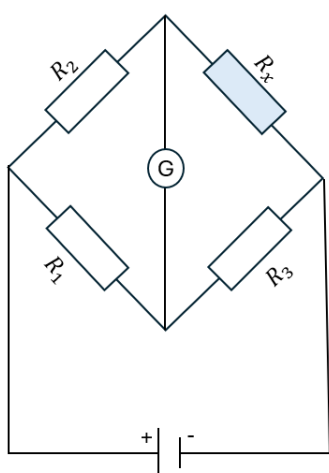
KUVIO 3. Dielectric-Barrier Discharge Ionization Detector

Koska BID-detektorin toiminta perustuu heliumin ionisaatioon, täytyy kantajakaasun olla aina helium. Heliumin tulee olla laadultaan erittäin puhdasta (Shimadzu Corporation n.db.).

### 2.5.2 Lämmönjohtokykydetektori (TCD)

Thermal conductivity detector (TCD) on yleisesti käytetty yleisdetektori. Sitä on käytetty kaasukromatografian alusta asti ja se sopii hyvin analyyseihin, joissa ei ole tarvetta analysoida pieniä pitoisuuksia (McMinn 2000, 443–447.). Se havaitsee muun muassa ilmaa, vetyä, hiilimonoksidia, typpeä, rikin oksideja, epäorgaanisia kaasuja ja monia muita yhdisteitä. Se kykenee mittaamaan pitoisuuksia puhtaista näytteistä noin 10 ppm laimennuksiin asti (SRI-instruments 2007, 1; Shimadzu Corporation 2025.).

TCD-detektori vertaa puhtaan kantajakaasun lämmönjohtavuutta näytteen sisältävään kaasuun. Kantajakaasuna käytetään yleensä vetyä tai heliumia, koska niillä on korkeampi lämmönjohtavuus, kuin suurimmalla osaa aineista. Puhdas kaasu ja näytekaasu johdetaan erillisissä kammioissa samassa vakiolämpötilassa olevien hehkulankojen ohi. Näytekammion lämpötilan nousu joko estetään muuttamalla hehkulangan jännitettä, tai annetaan lämpötilan nousta ja mitataan hehkulangan resistanssin muutos. Molemmat tavat saavat aikaan muutoksen, joka ilmaisee näytteen lämmönjohtavuuden. Monilla TCD-detektoreilla on neljä erillistä kammiota hehkulankoineen, jotka on asetettu kuviossa 4 kuvatun Wheatstonen siltakytkennän mukaisesti (McMinn, D. 2000.). Wheatstonen siltakytkennän avulla voidaan määrittää tuntematon resistanssi. Kytkentään kuuluu tutkittava komponentti, kolme muuta vastusta, joiden resistanssi tunnetaan, galvanometri eli herkkä virtamittari sekä sähkölähde.



KUVIO 4. Wheatstonen siltakytkentä.

Tunnettu resistanssi säädetään siten, että galvanometri näyttää nollaa, jolloin silta on tasapainossa. Nyt potentiaalierot vastusten 1 ja 2 yli ovat samat ja vastaavasti vastuksen 3 ja tuntemattoman komponentin potentiaaliero on sama. (Inkinen, Manninen ja Tuohi 2002, 103–104.)

Asetelmasta saadaan johdettua kaava 1:

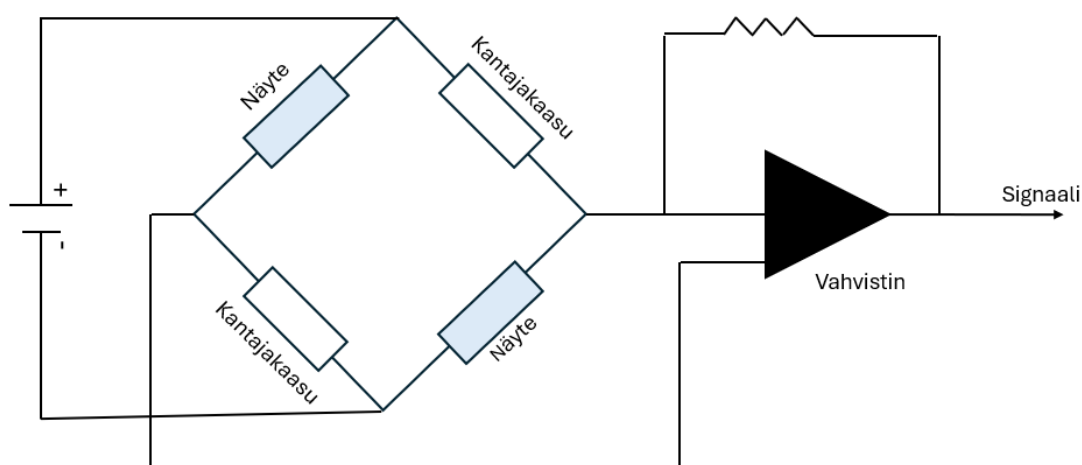
$$R_x = \frac{R_2 R_3}{R_1} \quad (1)$$

jossa,

$R_x$  = tuntematon resistanssi

$R_1, R_2$ , ja  $R_3$  = tunnetut resistanssit

TCD-detektorien yleinen neljän hehkulankakammion asetelma (kuvio 5) eroaa Wheatstonen piirikaaviosta siten, että tunnettuja vastuksia ei ole kolmea vaan molemmille näytekammioille oma puhdas kantajakaasukammio, jonka resistanssi tunnetaan.

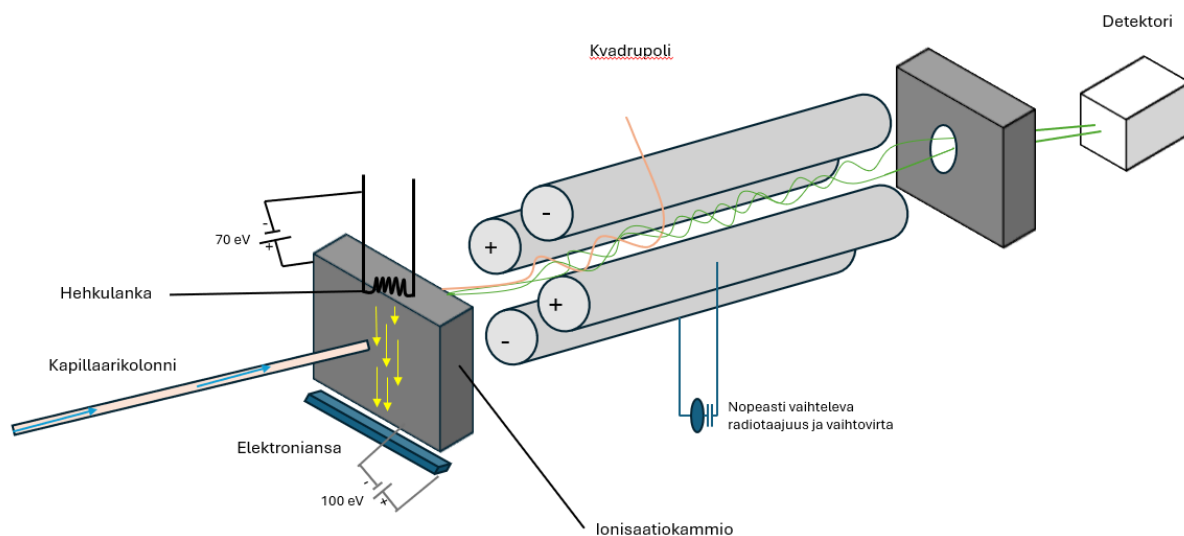


KUVIO 5. TCD-detektorin piirikaavio Wheatstonen siltakytkentää mukailleen.

### 2.5.3 Massaspektrometri (MS)

Massaspektrometria on tekniikka, jolla tutkitaan atomien, molekyylien tai yhdisteiden fragmenttien massoja. Sen avulla voidaan tehdä tarkkoja kvantitatiivisia ja kvalitatiivisia analyyskejä aineista, joilla on sama retentioaika. (Harris 2007, 474.)

Massaspektrometriassa näyte ionisoidaan, ionit kiihdytetään sähkökentässä ja erotellaan niiden massa-varaus-suhteen ( $m/z$ ) mukaan. Jos ionin varaus on +1 niin  $m/z$  on yhtä suuri, kuin ionin massa. Jos varaus on +2 niin  $m/z$  on puolet ionin massasta (Harris 2007, 474–475.). Tämä mahdollistaa atomin eri isotooppien yhtäaikaisen analyysin, koska isotooppien välinen massaero tuottaa niille erilliset piikit massaspektrille. Yhden kvadrupolin massaspektrometrin toiminta on kuvattu kuviossa 6.



KUVIO 6. Yhden kvadrupolin massaspektrometri.

Näytteen komponentit poistuvat kolonnista suoraan ionisaatiokammioon. Ionisaatiokammiossa komponentit ionisoidaan kuumasta hehkulangasta emittoituilla elektroneilla. Hehkulangan elektronit kiihdytetään elektronisuihkuksi yleisesti 70 V jännitteellä, jolloin niiden kineettinen energia on 70 eV. Ionisoidut näytteen komponentit kiihdytetään 5–15 eV potentiaalilla kvadrupolin läpi detektorille. (Harris 2007, 484.). Kvadrupoli koostuu neljästä metallisauvasta, jotka on kytketty nopeasti vaihtelevaan radiotaajuuteen ja vaihtovirtaan. Niiden synnyttämä sähkökenttä ohjaa vain halutulla massa-varaussuhteella olevat ionit detektorille asti. (Harris 2007, 484.).

70 eV ionisaatioenergia on huomattavasti suurempi, kuin minkään alkuaineen tai molekyylin (jaksollinen järjestelmä). Näin korkea ionisaatioenergia kykenee ionisoimaan minkä tahansa atomin, molekyylin tai yhdisteen. Korkean ionisaatioenergian haittana on se, että herkästi ionisoituvat molekyylit voivat saada liian paljon ylimääräistä energiaa, jolloin ne fragmentoituvat liian pieniksi komponenteiksi detektorin havaittavaksi. Elektronisuihkun voimakkuutta pienentämällä voidaan vähentää molekyyli-ionien fragmentoitumista. (Harris 2007, 476.). Saatuja massaspektrejä verrataan tehtyihin tietokantoihin, jotta saadaan tieto siitä minkä

aineen spektri on mahdollisesti kyseessä. Yhden kvadrupolin massaspektrometrillä voidaan analysoida pitoisuuksia 0,003 ppm asti (Shimadzu Corporation 2025, 7.).

## 2.6 Teollisuudesta, biologista ja termisistä prosesseista syntyviä kaasuja

Teollisuudesta, biologisista ja termisistä prosesseista syntyviä kaasuja ovat muun muassa  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  sekä  $NO_x$ -,  $SO_x$ - ja VOC-yhdisteet. VOC-yhdisteet (Volatile Organic Compounds) tarkoittavat haihtuvia orgaanisia yhdisteitä esimerkiksi metaani. Nämä kaasut ovat pääasiassa ilmanpäästöjä, kasvihuone-, maa-, ja biokaasuja. Kasvihuonekaasuilla tarkoitetaan hiilidioksidia, dityppioksidia, metaania ja F-kaasuja. F-kaasut tarkoittavat ihmisen valmistamia kaasuja, joita käytetään teollisuudessa. (Tilastokeskus, 2025.)

Monet ilmanpäästöt kuten fossiiliset polttoaineet ovat myös kasvihuonekaasuja. Ne haittaavat ympäristöä. Ne vähentävät luonnon monimuotoisuutta, tuhoavat elinympäristöjä, ja vaikuttavat negatiivisesti maa- ja vesiekosysteemeihin. Eri päästöt vahingoittavat ympäristöä eri tavoin. (EEA 2024.). Yli 99 % ihmisistä asuu alueilla, jossa ilmanpäästöt ylittävät Maailman terveysjärjestön (WHO) suositteleman rajan (WHO 2025.).

## 2.7 Mittaus- ja havaitsemisraja sekä toistotarkkuus

Matalien pitoisuuksien analysoimisessa määritetään yleisesti havaitsemisraja (LOD, Limit of Detection), eli selkeästi nollasta poikkeava tulos, sekä mittausraja (LOQ, Limit of Quantification) eli matalin pitoisuus, jolla voidaan saada hyväksyttävä tulos. Nämä pitoisuudet määritetään analysoimalla sarja nollanäytteitä tai näytteitä, joiden pitoisuus on lähellä detektorin havaitsemisrajaa. Rinnakkaisia analyysejä tehdään vähintään kymmenen ja niiden korjattua keskihajontaa kerrotaan sopivalla arvolla. Mittaus- ja havaitsemisrajan määrittämisessä käytetään korjattua keskihajontaa  $s'_0$ , kun rinnakkaisnäytteet mitataan noudattaen koko mittausmenetelmää. (Eurachem 2014, 22.)

LOD ja LOQ määritetään käyttäen kaavaa 2 ja 3:

$$LOD = 3 \cdot s'_0 \quad (2)$$

$$LOQ = 10 \cdot s'_0 \quad (3)$$

LOD ja LOQ määrittäessä käytettävä  $s'_0$  määritetään kaavalla 4:

$$s'_0 = \frac{s_0}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

, jossa

$s'_0$  = LOD ja LOQ määrittäessä käytettävä korjattu keskihajonta

$s_0$  = Yksittäisten mittausten keskihajonta

$n$  = mittausten lukumäärä

Toistotarkkuus eli toisistaan riippumattomien tunnetuissa olosuhteissa saatujen mittaustulosten keskinäinen paikkansapitävyys (Kemianseurat 2014,1.) kuvaa sitä, kuinka lähellä saman analyysin tulokset ovat toisiaan. Toistotarkkuudesta voidaan käyttää myös termiä täsmällisyys. Mittaustulosten täsmällisyyteen liittyen voidaan määrittää rinnakkaismäärittäksen suhteellinen keskihajonta (RSD %, Relative Standard Deviation) (Texas A&M University n.d.). RSD % lasketaan käyttäen kaavaa 5:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (5)$$

, jossa

$RSD$  = suhteellinen keskihajonta

$s$  = keskihajonta

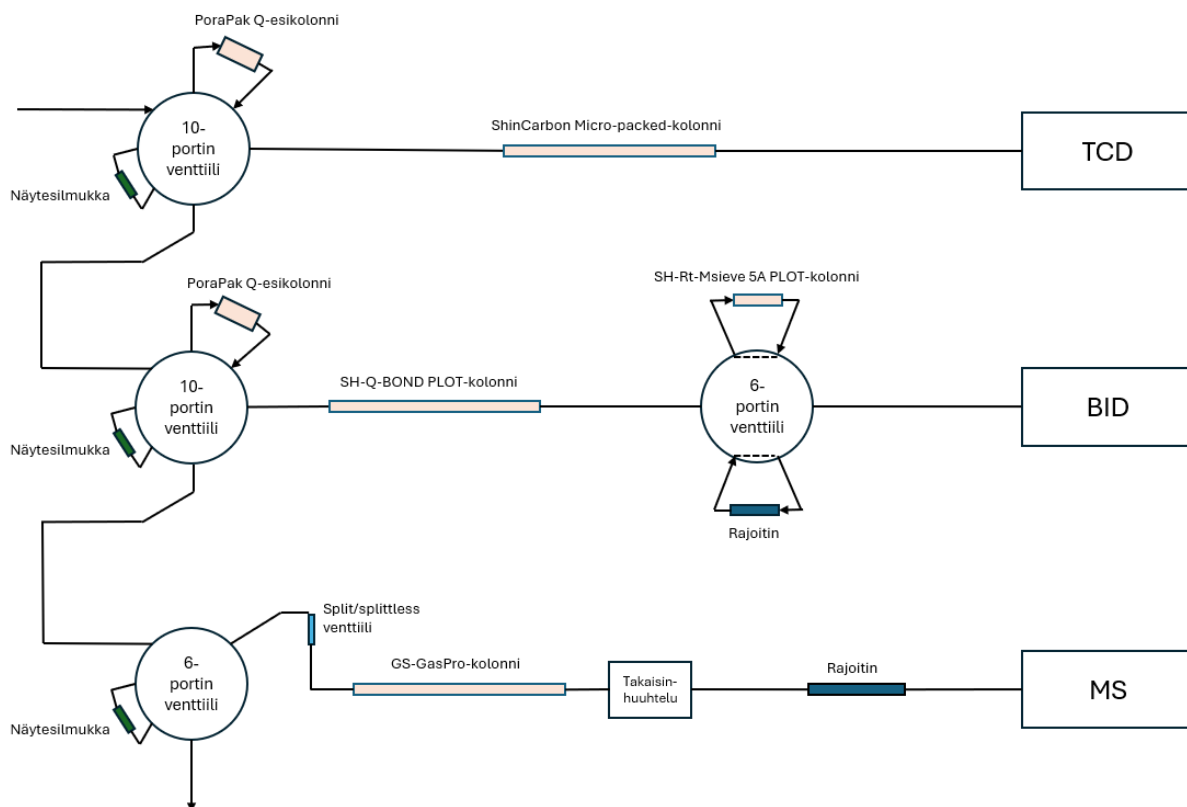
$\bar{x}$  = keskiarvo

### 3 KÄYTTÖÖNOTETTAVAN LAITTEEN TOIMINTA JA TUTKIMUSMENETELMÄT

#### 3.1 Laitteiston kokoonpano

Työssä käytteenotettu kromatografi oli Shimadzun valmistama. Se rakennettiin mittatilaustyönä yliopiston tarpeisiin sopivaksi. Laitteistossa oli kolme eri detektorilinjaa TCD-, BID-, ja MS-detektoreille. TCD- ja BID- linjojen 10-portin venttiileissä oli vastahuuhtelutoiminto. BID-linjassa oli lisäksi 6-portin Msieve-koloninohitusventtiiliin. MS-linjalla oli käytössä 6-portin venttiili ja erillinen kolonin vastahuuhtelukomponentti (kuvio 7).

okaiselle kaasulinjalle oli oma 250 µl näytesilmukka.



KUVIO 7. Venttiilijärjestelmä.

Näyteensyötössä venttiilit pidettiin kiinni, jolloin näytekaasu kulkeutui venttiilien kautta näytesilmukuihin ja lopulta ulos laitteesta. Analyysi aloitettiin avaamalla

venttiili, jolloin näytesilmukka kääntyi kantajakaasuvirtaukseen. Venttiili suljettiin, kun näyte oli eluoitunut esikolonnista. TCD- ja BID-detektorilinjojen 10-portin venttiilien ollessa kiinni niiden esikolonnit huuhtoutuivat heliumilla. Vastahuuhtelu esti näytematriisia ylikuormittamasta detektoria ja ylläpiti esikolonnin toimintakykyä.

BID-detektorilinjalla oli kahden kolonnin sarjaan kytkentä, joka mahdollisti pienten analyyttien, kuten hapen ja typen analyysin yhtäaikaaisesti suurempien analyyttien kuten hiilidioksidin ja lyhyiden hiilivetyjen kanssa. BID-linjaa pystyi myös käyttämään ilman Msieve-kolonnia. Msieve-venttiilin rajoitin säädettiin päästämään kaasua läpi samalla virtausnopeudella, kuin Msieve-kolonne, jotta kromatogrammin pohjaviivaan ei tulisi huomattavaa poikkeamaa.

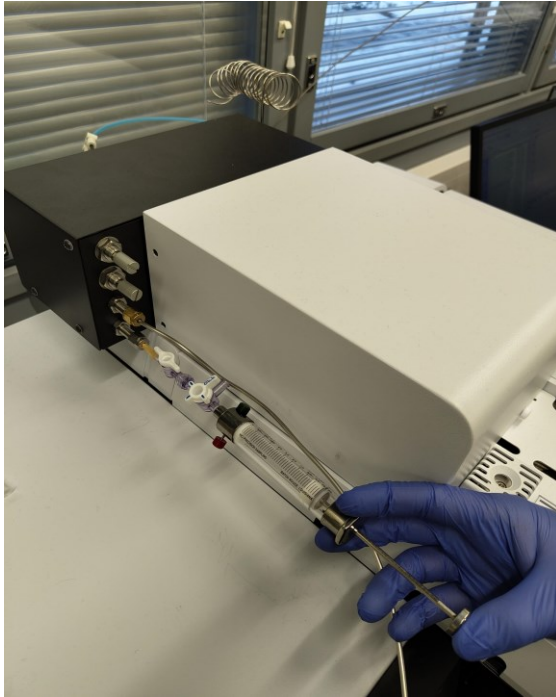
MS-linjan 6-portin venttiilissä ei ollut vastahuuhtelua vaan se tapahtui erillisen vastahuuhtelu komponentin avulla. Venttiilin jälkeen näyte kulkeutui split/splitless-venttiiliin, jossa näytettä pystyi laimentamaan. Sen jälkeen näyte kulkeutui kolonnin ja rajoittimen läpi detektorille. Kun näyte oli eluoitunut kolonnista, käynnistettiin kolonnin vastahuuhtelu, jolla pidettiin yllä GasPro-kolonnin toimintakykyä. Linjaan asennettu rajoitin esti vastahuuhtelua ylikuormittamasta massaspektrometrin vakuumia.

Laitteiston käyttöjärjestelmä oli Shimadzu LabSolutions. Sen avulla voidaan hallita useampaa laboratorioinstrumenttia kerralla, mutta tässä työssä ohjelmalla hallittiin vain kaasuanalyysiaattoria. Käyttöjärjestelmän tulostenkäsittely mahdollisti automaattisen piikkien integroinnin ja sen sisäinen tietokanta massaspektrometrille antoi saaduille tuloksille vertausmateriaalia.

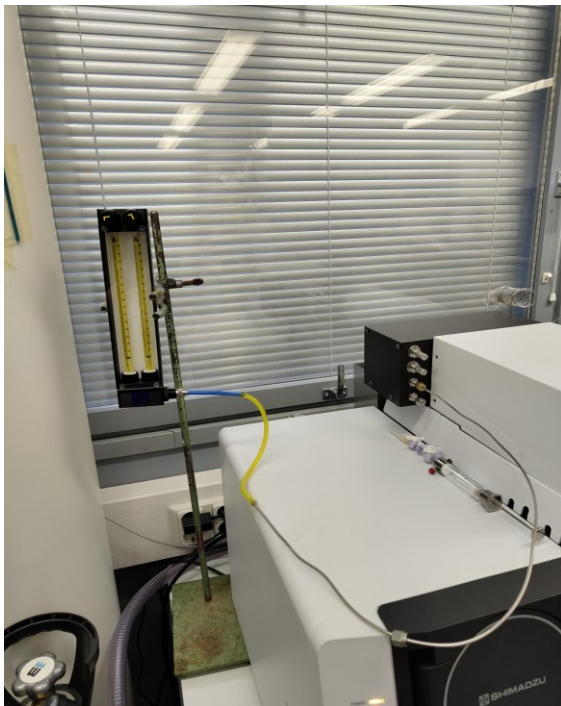
### **3.2 Välineet ja näytteensyöttö**

Näytteensyöttö suoritettiin kahdella eri tavalla, ilmapumpulla tai kaasuruiskulla. Työn alussa käytettiin ilmapumppua, koska siinä vaiheessa keskityttiin laitteen toimintoihin eikä analyysien tuloksiin. Ilmaa syötettiin jatkuvasti ilmapumpulla näytteensyöttöön asennetun septumin läpi.

Manuaalisessa ruiskuinjektiossa näyte injektoitiin septumin läpi (kuva 1). Kaasua syötettiin tasaisella paineella menetelmässä asetetun näytteensyöttöaikaikkunan mukaan. Syöttöpainetta tarkkailtiin laitteen ulostuloon kytketystä rotametrista eli virtausmittarista (kuva 2).

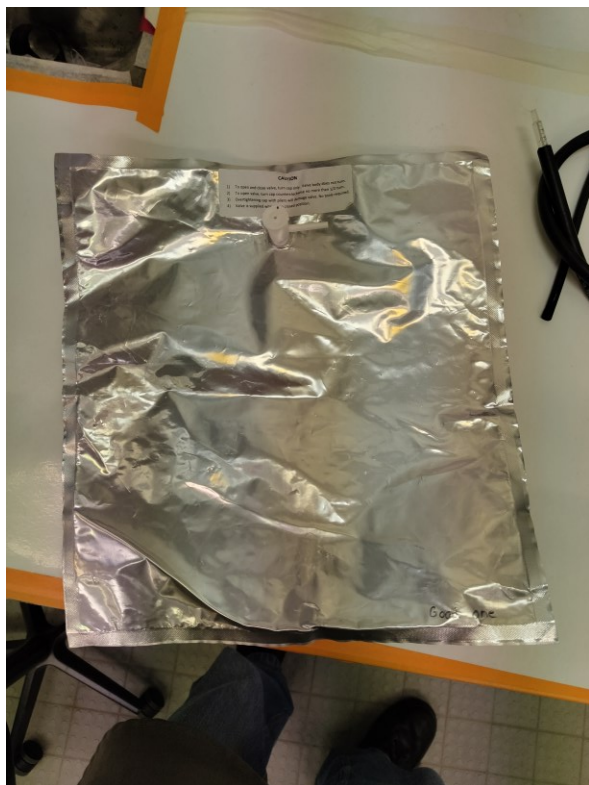


KUVA 1. Näytteensyöttö. (Kuva: Elias Partanen)



KUVA 2. Ulostuloon kytketty rotametri. (Kuva: Elias Partanen)

Näytekaasujen laimennussarjat valmistettiin 5 L alumiinifoliokaasupusseihin käyttäen SGE 100 mL kaasuruiskua ja VICI Precision Sampling 10 mL kaasuruiskua. Kaasupusseissa (kuva 3) oli korkillinen venttiili ja korkissa oli septumi. Kaasupussin pystyi täyttämään ja tyhjentämään venttiin kautta sekä työskentelemään tarkemmilla pitoisuuksilla septumin kautta injektoimalla.



KUVA 3. Alumiinifoliokaasupussi. (Kuva: Elias Partanen)

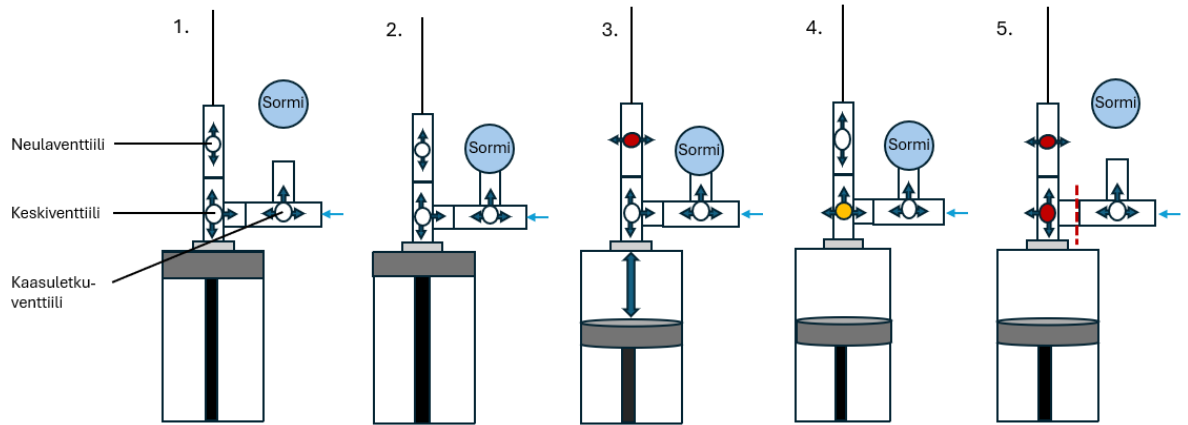
Ennen käyttöä kaasupussien tiiveys varmistettiin täyttämällä ne kaasulla ja upottamalla veden alle. Jos kaasukuplia ei muodostunut niin tiedettiin kaasupussin olevan tiivis. Kaasupussit olivat käytettyjä, joten ne huuhdeltiin kymmenen kertaa puhtaalla heliumkaasulla ennen käyttöä. Kaasupussien tyhjennykseen käytettiin vakuumpumppua.

Kaasuruiskujen täyttöön käytettiin venttiilijärjestelmää, jotta ruisku saatiin täytettyä heliumilla ilman kontaminaatiota huoneilmasta (kuva 4).



KUVA 4. Kaasuruiskuun kytketty venttiilijärjestelmä. (Kuva: Elias Partanen)

Kaasuruiskun täyttö on havainnollistettu kuviossa 8. Aluksi venttiilit käännettiin auki ja heliumkaasupullonhana avattiin (1.). Seuraavaksi kaasuletkuventtiili suljettiin sormella (2.). Venttiilijärjestelmän painetta säädeltiin sormella, jotta se ei pääsisi kerääntymään missään vaiheessa. Seuraavaksi suljettiin neulaventtiili, jolloin kaasu kulkeutui vain ruiskuun (3.). Ruiskun täyttämisen jälkeen keskiventtiili käännettiin siten, että kaasu kulkeutui neulaan ja neulaventtiili avattiin (4.). Neulan huuhtelun jälkeen neula- ja keskiventtiili käännettiin kiinni (5.). Lopuksi ruisku irrotettiin kaasuletkuventtiilistä. Ruisku huuhdeltiin tällä tavoin kaksi kertaa puhtaalla heliumilla jokaisen varsinaisen injektion välillä.



KUVIO 8. Kaasuruiskun täyttö

### 3.3 Injektio-tilavuus

Sopiva näytteensyöttötilavuus sekä näytteensyöttöaika selvitettiin mittaamalla sarja eri tilavuuksia heliumkaasua. Injektiosarja on kuvattuna taulukossa 2. Jos pienemmällä tilavuudella saatiin vastaavat tulokset, kuin 100 ml injektio-tilavuudella niin oletuksena oli, että tilavuuden pienentäminen ei vaikuttanut tulokseen.

TAULUKKO 2. Ruiskuinjektioilavuuden määrityssarja

Ajo, n.	Injektioilavuus, ml	Injektioaika, s
1.	100	60
2.	100	60
3.	70	60
4.	50	60
5.	20	60
6.	10	60
7.	10	30
8.	10	15
9.	10	6
10.	10	6
11.	10	6
12.	10	6
13.	10	15
14.	10	15
15.	10	15
16.	10	15

### 3.4 Menetelmän luominen

Analyysit aloitettiin syöttämällä ilmapumpulla huoneilmaa laitteeseen. Aluksi parametreinä käytettiin laitteen asennuksen yhteydessä luotua esimerkkimenetelmää, jonka tiedot ovat listattuna taulukkoon 3. Ajoparametrit pyrittiin säätämään jokaiselle detektorilinjalle sopivaksi, jotta yhdellä ajolla saataisiin mahdollisimman laajasti tuloksia jokaisen kolonnin ja detektorin toiminnasta.

Menetelmä luotiin käyttäen huoneilmalla sekä hiilidioksidin ja metaanin seoskaasulla saatuja tuloksia, koska tulevaisuudessa analysoitavat näytteet keskittyvät pääasiassa näissä kaasuissa olevien komponenttien tutkimiseen.

TAULUKKO 3. Esimerkkimenetelmä

Yhteiset parametrit			
Venttiilien lämpötila	100 °C		
Näytesilmukka	250 µL		
Lämpötila ohjelma	40°C, 1min pito →10°C/min, 150 °C, 5 min pito		
Detektorikohtaiset parametrit			
	TCD	BID	MS
Kolonnin läpivirtaus	2,0 mL/min	5,0 mL/min	2,6 mL/min
Detektorin lämpötila	250 °C	250 °C	250 °C
Jännite	30 mA		
"Make up" -kaasun virtaus	8,0 mL/min		
Purkauskaasun virtaus		50 mL/min	
Split/splitless venttiilin lämpötila			150 °C
Jakosuhte			10
Vastahuuhtelu			Off
Venttiiliohjelmointi ennen ajoa			
Aika, min	Laite	On/Off	
0,05	MS-venttiili	Off	
0,10	Msieve-venttiili	Off	
0,15	BID-venttiili	Off	
0,20	TCD-venttiili	Off	
0,25	Näytteensyöttö	On	
1,25	Näytteensyöttö	Off	
2,00	ALOITA		
Venttiiliohjelmointi ajossa			
0,03	MS-venttiili	On	
0,03	BID-venttiili	On	
0,03	TCD-venttiili	On	

Msieve-kolonnin toiminta kokeiltiin käyttäen 50:50 metaanin ja hiilidioksidin sekoitusta. Ennen Msieve-kolonnin käyttöä selvitettiin kaasujen retentioajat Q-Bond-kolonnilla. Sen jälkeen Msieve-kolonnin kääntyminen ajoitettiin retentioaikojen perusteella siten, että se sieppaisi metaanin sisäänsä ja päästäisi sen vasta hiilidioksidin jälkeen detektorille.

### 3.5 Mittausalueet

Kaasulinjojen mittausalueiden määrittämiseen käytettiin 50:50 metaanin ja hiilidioksidin sekoitusta. Mittausalueiden määrittäminen aloitettiin kartoittamalla detektorien mittauskyvyille ala- ja ylärajat analysoimalla eri pitoisuuksia laajalta alueelta 0,4 ppm aina 400 000 ppm asti.

Matalimman pitoisuuden laimennussarja oli 0,8–8 ppm metaanin ja hiilidioksidin 50:50 sekoitusta eli yksittäisesti 0,4–4 ppm molempia kaasuja. Jatkossa laimennuksiin viitattaessa käytetään metaanin ja hiilidioksidin yksittäisiä pitoisuuksia. Tässä laimennussarjassa mittauspisteitä oli seitsemän, 0,4 ppm, 0,8 ppm, 1,2 ppm, 1,6 ppm, 2,0 ppm, 3,2 ppm ja 4,0 ppm. Jokainen pitoisuus analysoitiin kolme kertaa ja niiden keskiarvoa käytettiin yhtenä mittapisteenä laimennussarjasta tehdystä kuvaajassa. Yhden mittauspisteen määrittäminen on havainnollistettu taulukossa 4. Taulukkoon punaisella merkitty arvo on jätetty huomiotta, koska se poikkeaa suuresti rinnakkaisista tuloksista.

TAULUKKO 4. Mittauspisteen 3,2 ppm arvot hiilidioksidille

CO <sub>2</sub> 3,2 ppm				
Detektori	Piikin pinta- ala 1	Piikin pinta- ala 2	Piikin pinta- ala 3	Keskiarvo
TCD	1093	699	1008	1051
BID	3 157 156	3 022 349	3 115 141	3 115 141
MS	1 049 275	1 005 689	1 038 032	1 038 032

Samaa mittausmenetelmää käytettiin jokaiselle mittauspisteelle myös muissa laimennussarjoissa. Laimennussarjoja tehtiin neljä, 0,4–4 ppm, 40–400 ppm, 2000–20 000 ppm ja 50 000–400 000 ppm.

Mittausalueista saadun yleiskäsityksen pohjalta BID- ja MS-detektorien mittauskykyjen ylärajat mitattiin tarkemmilla laimennussarjoilla. TCD-linjan mittauskyvyn ylärajaa ei määritetty, koska sen oletettiin olevan 1 000 000 ppm eli puhdas-kaasu.

### **3.6 Määrittys- ja havaitsemisrajat sekä toistotarkkuus**

Analyysilinjojen mittaus- ja havaitsemisrajat määritettiin mittaamalla kaksitoista rinnakkaista määrittystä näytteestä, jonka pitoisuus oli 0,02 ppm. Pitoisuus valittiin läheltä arvioitua mittausrajaa. Mittaus- ja havaitsemisrajat laskettiin ensin piikkien pinta-aloille, joista arvot käännettiin verrannon avulla pitoisuuksiksi.

Analyysien toistotarkkuutta arvioitiin mittaamalla viiden näytteen sarja huoneilmaa käyttäen ilmapumppua. Saaduista tuloksista valittiin TCD- ja MS detektorilla hiilidioksidipiikit ja BID-detektorilla tuntematon piikki, joka toistui tasaisesti tuloksissa. Piikeille laskettiin suhteellinen keskihajonta (RSD) käyttäen kaavaa 5.

### **3.7 Lämmönjohtokykydetektorin mittausalue**

TCD- detektorin mittausalueen alarajaa määritettiin omalla laimennussarjalla. Sarja tehtiin varmentamalla jokaisen laimennusvaiheen onnistuminen. Varmennus tehtiin analysoimalla suuremman pitoisuuden kaasupussista sama pitoisuus, kuin laimennuspussista. Mittausalueeksi valittiin 8–20 ppm ja sen mittauspisteiksi, 8, 10, 15 ja 20 ppm. 15 ppm mittauspisteen tulokset kuitenkin poikkesivat huomattavasti suoralta, joten se piste jätettiin pois.

## 4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

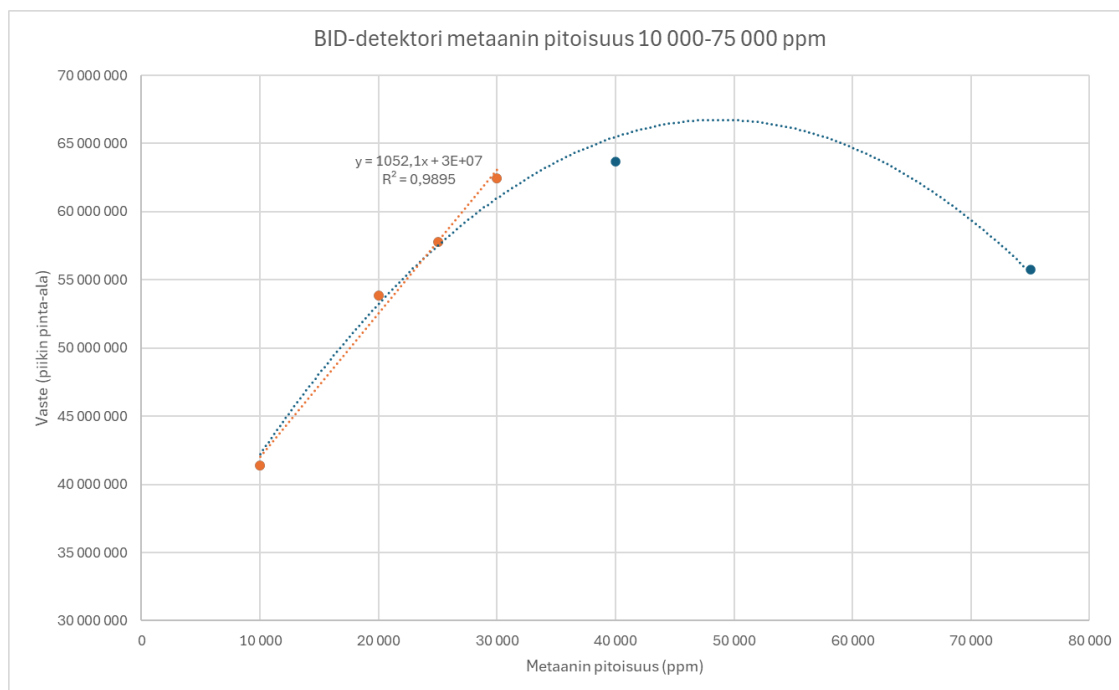
### 4.1 BID- ja MS-analyysilinjojen mittausalueet sekä LOD ja LOQ

BID-detektorien mittausalue arvioitiin kuudella mittauspisteellä (liite 5, taulukko 13). Mittauspisteiksi valittiin 10 000 ppm, 20 000 ppm, 25 000 ppm, 30 000 ppm, 40 000 ppm, ja 75 000 ppm. Mittauspisteille mitattiin kolme rinnakkaista mittausta ja niiden keskiarvoja käytettiin kuvaajan luomiseen. Mittauspisteiden keskiarvot on listattu taulukkoon 5.

TAULUKKO 5. BID-detektorin ylärajan määrittämiseen valitut mittauspisteet ja niiden vasteet.

Pitoisuus (ppm)	BID-detektorin vaste (Piikin pinta-ala)
10 000	41 385 872
20 000	53 880 580
25 000	57 781 061
30 000	62 446 620
40 000	63 692 745
75 000	55 751 282

Tuloksista muodostettiin kuvaaja (kuvio 9), josta BID- analyysilinjan mittauskyvyn ylärajan arvioitiin olevan noin 30 000 ppm, koska 40 000 ppm pitoisuudessa suoran vaste ei ollut lineaarisesti kasvava pienemmillä pitoisuuksilla tehtyihin mittauksiin nähden. Suoran selitysaste ei ole kovin lähellä arvoa 1, joten mitatut pitoisuudet eivät kasva tasaisesti.



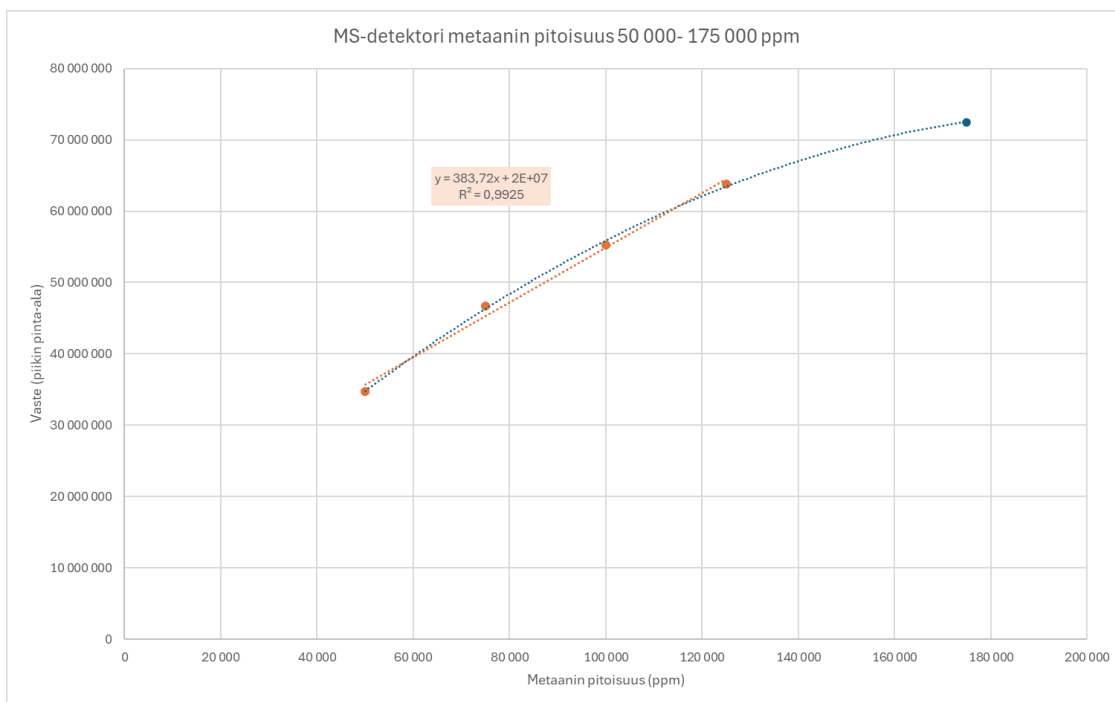
KUVIO 9. BID-analyysilinjan mittauskyvyn yläraja

MS-analyysilinjan yläraja määritettiin viiden mittauspisteen sarjalla (liite 6, taulukko 14), jotka on listattu taulukkoon 6. Toisin, kuin BID-detektorin mittauksissa, analyysijä toistettiin vain yksi tai tarpeen tullen kaksi kertaa ajan puutteen vuoksi. Ja analyysissä käytettiin split/splittless suhdetta 1:10.

TAULUKKO 6. MS-detektorin ylärajan määrittämiseen valitut mittauspisteet ja niiden vasteet.

Pitoisuus (ppm)	MS-detektorin vaste (piikin pinta-ala)
50 000	34 713 883
75 000	46 693 262
100 000	55 265 831
125 000	63 833 113
175 000	72 493 809

Tuloksista muodostettiin kuvaaja (kuvio 10), josta voidaan arvioida MS-detektorin mittauskyvyn ylärajaksi 125 000 ppm, koska 750 000 ppm pitoisuudessa suoran vaste ei ollut lineaarisesti kasvava pienemmillä pitoisuuksilla tehtyihin mittauksiin nähden.



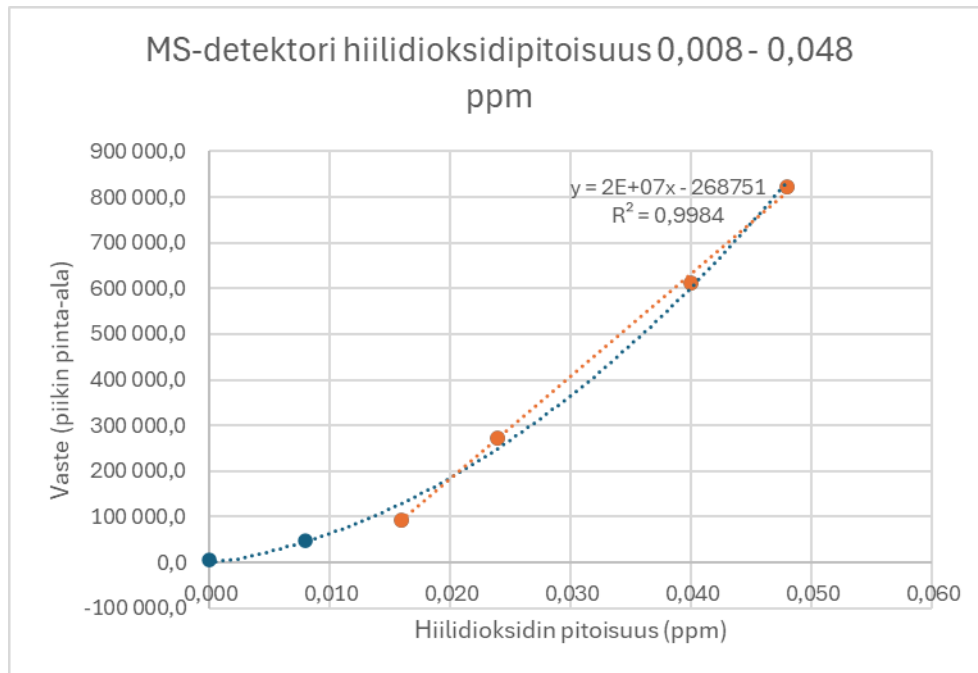
KUVIO 10. MS-analyysilinjan mittauskyvyn yläraja

Analyysilinjojen mittausalueen alarajat määritettiin kuuden mittauspisteen laimennussarjalla (liite 7, taulukko 15). BID- ja MS-detektoreille käytettiin samoja hiilidioksidi pitoisuuksia. Pitoisuudet sekä niiden antamat vasteet ovat listattuna taulukkoon 7.

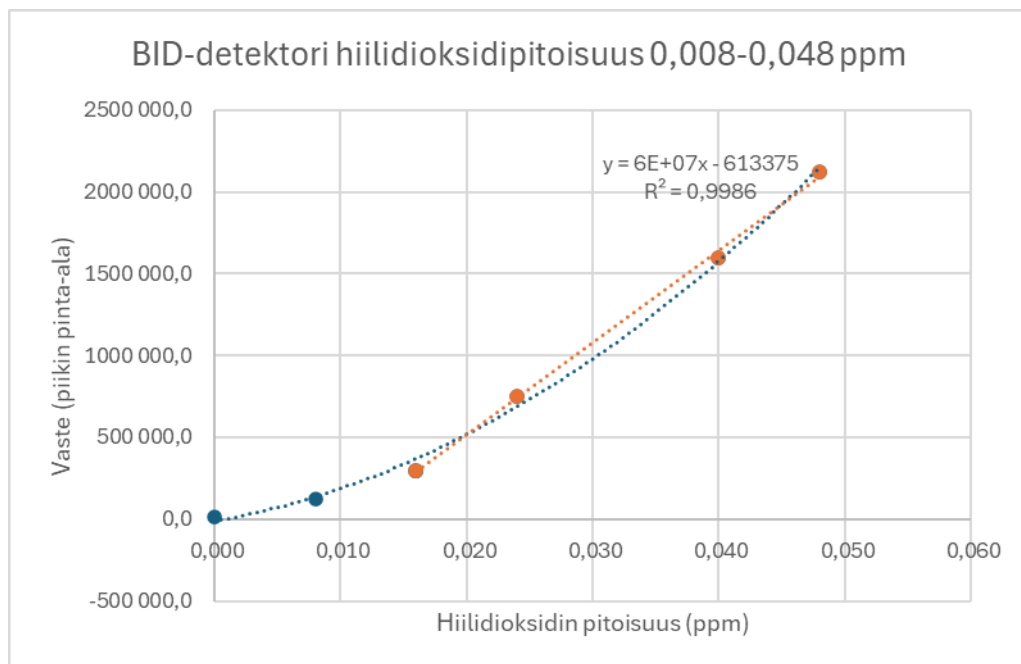
TAULUKKO 7. BID- ja MS-detektorien mittausalueen alarajan pitoisuudet ja niiden vasteet

Pitoisuus (ppm)	BID-detektorin vaste (piikin pinta-ala)	MS-detektorin vaste (piikin pinta-ala)
0,008	123 304	47 946
0,016	295 564	93 957
0,024	746 612	272 692
0,040	1 599 713	612 185
0,048	2 125 561	823 323

Tuloksista muodostettiin kuvaajat (kuviot 11 ja 12), joiden avulla mittauskykyjen alarajojen arvioitiin olevan noin 0,016 ppm molemmilla detektoreilla. Kuvaajista näkee selkeästi, että 0,08 ppm pitoisuudesta mitattu vaste ei enää sovi lineaarisesti muihin mittauspisteiden vasteisiin.



KUVIO 11. MS-analyysin linjan mittauskyvyn alaraja



KUVIO 12. BID-analyysin linjan mittauskyvyn alaraja

Mittaus- ja havaitsemisrajojen määrittämiseksi käytettiin kahdentoista rinnakkaisen mittauksen tuloksia näytteestä, jonka pitoisuus oli 0,02 ppm. Mittaustulokset ovat listattuna taulukkoon 8.

TAULUKKO 8. 0,02 ppm näytteen mittaustulokset (piikkien pinta-ala)

TCD	BID	MS
4 770	753 325	262 501
4 970	774 201	277 361
4 685	754 955	252 661
4 868	781 813	281 382
5 196	861 697	293 919
4 822	798 408	281 967
4 727	797 788	280 061
4 892	810 999	284 588
4 950	821 604	288 129
4 806	780 395	261 889
4 949	817 838	279 237
4 220	722 403	253 034

Esimerkiksi BID-detektorin mittausraja määritettiin laskemalla korjattu keskihajonta

$$s'_0 = \frac{36972}{\sqrt{12}} \quad 4$$

$$s'_0 = 10\,673$$

ja sen avulla havaitsemisraja

$$LOD = 3 \cdot 10673 \quad (2)$$

$$LOD = 32019$$

sekä mittausraja

$$LOQ = 10 \cdot 10673 \quad (3)$$

$$LOQ = 106730$$

Lasketut arvot käännettiin pinta-aloista pitoisuuksiksi verrannolla. Esimerkiksi havaitsemisraja:

$$\frac{0,02 \text{ ppm}}{789\,619} \cdot \frac{x}{32019}$$

$$x \approx 0,00081 \text{ ppm}$$

Myös muiden detektorien mittaus- ja havaitsemisrajat laskettiin samalla tavalla. Lasketut arvot ovat listattuna taulukkoon 9. Tulokset ovat hyvin matalia ja jokaisella detektorilla lähes yhteneviä.

TAULUKKO 9. BID- ja MS-analyysilinjojen mittaus- ja havaitsemisrajat

	<b>TCD</b>	<b>BID</b>	<b>MS</b>
<b>LOD</b>	$8,35 \cdot 10^{-4}$ ppm	$8,12 \cdot 10^{-4}$ ppm	$8,65 \cdot 10^{-4}$ ppm
<b>LOQ</b>	$27,84 \cdot 10^{-4}$ ppm	$27,03 \cdot 10^{-4}$ ppm	$28,82 \cdot 10^{-4}$ ppm

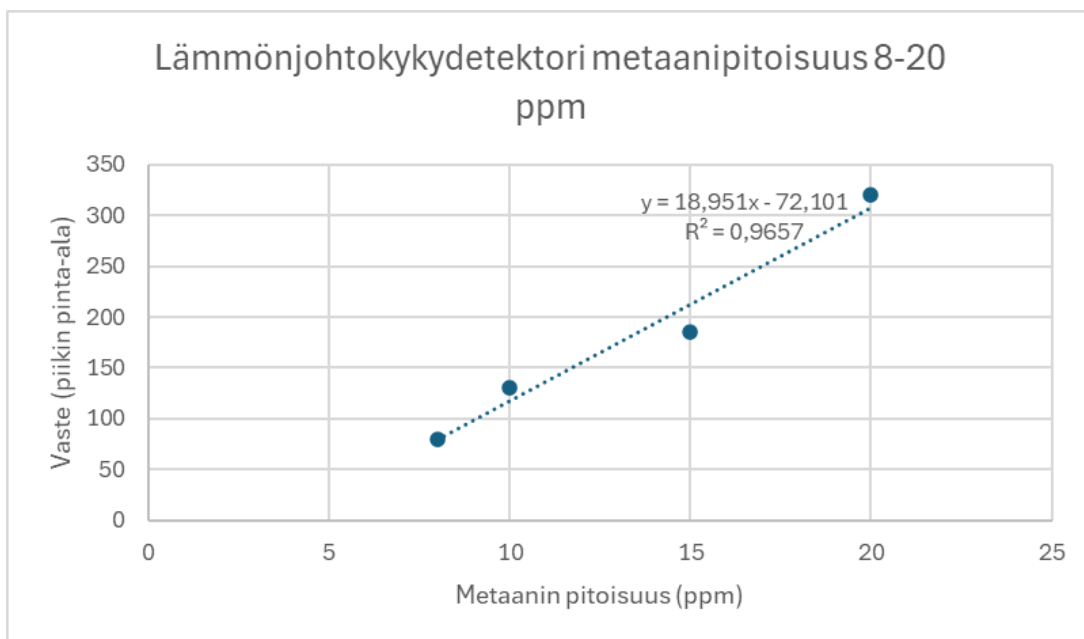
## 4.2 Lämmönjohtokykydetektorin mittausalue

Lämmönjohtokykydetektorille (TCD) arvioitiin mittausalue analysoimalla metaanikaasusta tehdyn laimennuksen pitoisuuksia 8–20 ppm alueelta. TCD-detektorilla on tarkoitus analysoida suuria pitoisuuksia, koska se ei saturoidu yhtä herkästi, kuin MS- tai BID-detektori. TCD-detektorin mittausalue on noin 10 ppm–1 000 000 ppm (Shimadzu Corporation 2025.). Laimennukset tehtiin varmistamalla jokaisen vaiheen onnistuminen suorittamalla varmistusanalyysi. Mittauspisteet määritettiin kolmen rinnakkaisen analyysin keskiarvona (taulukko 10).

TAULUKKO 10. Mittauspisteiden arvot

Mittauspiste (ppm)	Rinnakkaisten mittausten keskiarvo
8	80
10	131
15	185
20	321

Tuloksista muodostettiin kuvaaja (kuvio 13) ja lämmönjohtokykydetektorin mittausalueen arvioitiin olevan  $\leq 8\text{--}1\,000\,000$  ppm.



KUVIO 13. Lämmönjohtokykydetektorin mittausalueen pienimmät pitoisuudet

### 4.3 Toistotarkkuus

Detektorien toistotarkkuus/täsmällisyys määritettiin analysoimalla huoneilmasta viisi rinnakkaista näytettä ja laskemalla niiden tuloksista detektorikohtaiset suhteelliset keskihajontaprosentit. Huoneilmasta mitatut tulokset ovat listattuna taulukossa 11.

TAULUKKO 11. Huoneilma mittaukset

TCD	BID	MS
1759	4046734	8836254
1710	3958903	8627816
1739	3830113	7861721
2030	4209222	8759391
1688	4022927	8260420

Esimerkiksi BID-detektorin toistotarkkuus laskettiin tulosten keskiarvoa ja keskihajontaa (kaava 5):

$$RSD \% = \frac{137942,07}{4013579,80} \cdot 100 \% = 3,44 \%$$

Myös TCD- ja MS- detektorien toistotarkkuus laskettiin samoin. Tulokset on lisätty taulukkoon 12.

TAULUKKO 12. Toistotarkkuus

Suhteellinen keskihajonta % (RSD)		
TCD	BID	MS
7,81	3,44	4,78

#### 4.4 Menetelmäpohja ja käyttöohjeet

Laitteelle luotiin yleiskäyttöinen menetelmäpohja (liite 2), jonka venttiilinkäyttö-ohjelma oli ajastettu 10 mL manuaaliselle ruiskuinjektioille sopivaksi. Menetelmän parametrit säädettiin uudelle käyttäjälle valmiiksi siten, että käyttäjä voi tehdä suoraan oman ohjelmansa välittämättä laitteen muista asetuksista. Valmiiksi säädetyt asetuksia ovat esimerkiksi paine- ja virtausohjausyksiköiden asetukset, detektorien asetukset, paineentasausaika ym.

Menetelmäpohjassa on myös ohjelmaan vaikuttavia asetuksia, kuten näytteen-syötön aikaikkuna, mutta näiden asetusten säätäminen käyttäjän tarpeisiin sopivaksi on kuvattu käyttöohjeissa.

Käyttöohjeet (liite 1) kirjoitettiin toimeksiantajan kanssa yhteistyössä sähköiseen muotoon. Ohjeet tulostetaan, kun laitteistoa käytetään seuraavan kerran. Ohjeita kirjoittaessa otettiin huomioon uuden käyttäjän osaaminen. Ne eivät sisällä menetelmän luomiseen liittyviä yksityiskohtia tai tulosten tulkintaa, koska näiden taitojen oletetaan olevan käyttäjän hallussa. Uusi käyttäjä perehdytetään ennen itsenäistä operointia. Ohjeistuksessa käydään kohta kohdalta läpi, miten laitteisto käynnistetään, ohjelma luodaan, manuaalinen ruiskuinjektio tehdään, analyysi käynnistetään ja laitteisto suljetaan.

## 5 POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli käyttöönottaa kaasukromatografi Tampereen yliopiston Bio- ja kiertotalouden laboratorioon. Tarkoituksena oli kirjoittaa käyttöohje, kehittää manuaalinen ruiskuinjektiomenetelmä, luoda pohjamenetelmä laboratorion tarpeisiin ja kartoittaa laitteen toimintakykyä. Toimintakykyä oli tarkoitus kartoittaa määrittämällä analyysilinjojen lineaariset mittausalueet, toistotarkkuudet sekä mittaus- ja havaitsemisrajat.

Työn tavoite saavutettiin osittain. Laitteelle luotiin pohjamenetelmä, jonka päälle uudet käyttäjät voivat luoda omat menetelmänsä. Laitteelle kirjoitettiin myös käyttöohjeet, jotka sisälsivät manuaalisen ruiskuinjektiomenetelmän. Toimintakyvyn kartoittamista ei kuitenkaan saatu täysin toteutettua, koska laitteistossa sekä käytetyissä kaasupusseissa havaittiin ilmavuoto. Laitteelle kirjoitettu käyttöohje on jätetty pois julkisesta raportista Tampereen yliopiston toiveesta.

Ilmavuoto syntyi jokaisella venttiilillä käynnön yhteydessä ja näkyi kaikilla detektoreilla (liite 3). Ilmavuodon selvittämiseksi luotiin menetelmä ilman näytteensyöttoa ja käännettiin venttiilejä kymmenen minuutin välein auki ja kiinni. Massaspektrometrillä syntyvä piikki vastasi spektrikirjaston typen piikkiä, mutta sisälsi myös hapen piikit 16 m/z ja 32 m/z (NIST. 2025). TCD- ja BID-linjan piikkien retentioajat vastasivat aiempien mittausten huoneilmasta saatuja piikkejä.

Laimennuksiin käytettyjen kaasupussien vuoto havaittiin vasta työn loppupuolella, koska venttiilien käynnöstä syntyvä ilmavuoto peitti tämän huomaamattomamman ongelman. Vuoto havaittiin, koska analyysien ilmapiikit kasvoivat ajan kuluessa, kun analysoitiin rinnakkaisnäytteitä samasta kaasupussista. Myös kaasun määrä pussien sisällä kasvoi ajan myötä. Kaasupussi, johon oli valmistettu 100 millilitraa 40 ppm CH<sub>4</sub> ja CO<sub>2</sub> seoskaasun laimennus tuotti vasteen typelle. Typen pitoisuus kasvoi 16 tunnin aikana huomattavasti. Kaasupussi tyhjennettiin mittausten ja 16 tunnin kuluttua käyttäen kaasuruiskua. Pussista saatiin tyhjennettyä 111 millilitraa kaasua, joten kaasun määrä pussin sisällä oli kasvanut.

Laitteen toimintakyvyn määrittämistä varten tilattiin standardikaasu, mutta se ei kerennyt saapua työn aikana. Standardikaasun tilalle valittiin 50:50 metaanin ja

hiilidioksidin seoskaasu, koska laitteella on tarkoitus analysoida tulevaisuudessa molempia komponentteja sisältäviä yhdisteitä. Seos oli myös otollinen Msieve-kolonnin testaamista varten. Hiilidioksidi ei eluoidu Msieve-kolonnin läpi ja sen retentioaika on pitkä verrattuna metaaniin Q-Bond-kolonnissa (Agilent 2018.). Nämä ominaisuudet helpottivat Msieve-kolonnin ajoittamista metaanin keräämistä varten.

Ilmavuodot estivät detektorien lineaaristen mittausalueiden määrittämisen ja lasketut mittaus- sekä havaitsemisrajat BID- ja MS-detektoreille ei pidä paikkaansa. Vuoto ei kuitenkaan estänyt detektorien toistotarkkuuden määrittämistä, koska siihen voitiin käyttää laimentamatonta huoneilmaa. Ilmavuodon vaikutuksesta BID- ja MS-detektoreille lasketut mittaus- ja havaitsemisrajojen arvot ovat huomattavasti pienempiä, kuin mihin detektorit todellisuudessa kykenevät. Tämä johtuu siitä, että laskuissa käytettiin hiilidioksidilaimennuksen oletettua pitoisuutta, vaikka todellisuudessa sen pitoisuus oli ilmavuodon takia huomattavasti korkeampi. BID-detektori kykenee havaitsemaan pienimmillään 0,05 ppm pitoisuuksia (Shimadzu corporation n.dc.), kun taas tässä työssä käytetty yhden kvadrupolin MS-detektori kykenee havaitsemaan 0,003 ppm pitoisuuksia (Shimadzu corporation 2025.). Työssä lasketut arvot olivat noin  $8 \cdot 10^{-4}$  ppm eli hyvin paljon valmistajan ilmoittamia arvoja matalampia pitoisuuksia.

Vaikka valmistajan ilmoittamat havaitsemisrajat ovat MS-detektorilla matalammat, kuin BID-detektorilla, se saattaa osoittautua tulevaisuudessa kykenevän mittaamaan pienempiä pitoisuuksia, kuin massaspektrometri. BID-detektorilla on mitattu toistettavia tuloksia jopa 0,001 ppm pitoisuudessa (Lopes ym. 2021.).

Analyysilinjojen toistotarkkuus prosentit olivat BID- ja MS-linjoilla alle 5 %, joka tarkoittaa rinnakkaisten tulosten vaihtelevan hyvin vähän eli niiden niillä on korkea toistotarkkuus. TCD-detektorilla toistotarkkuus prosentti oli noin 8 % eli rinnakkaisten tulosten välinen vaihtelu oli kohtalaista eikä sen toistotarkkuus ole yhtä korkealla tasolla, kuin BID- ja MS-detektorilla. Toistotarkkuus kuitenkin määritettiin suppealla, vain viiden rinnakkaisen analyysin, otoksella, joten tulokset ovat vain suuntaa antavia. Laimennussarjan suppeus johtuu siitä, että tämä oli ainoa työn aikana tehty viiden rinnakkaisen mittauksen sarja, johon ilmavuoto ei

vaikuttanut. Työlle varattu aika loppui ennen, kuin toistotarkkuuden määrittämistä varten kerettiin ajaa laajempaa mittaussarjaa.

Injektiotilavuutta määrittäessä, tilavuutta ei pyritty vähentämään 10 millilitrasta, koska pienemmissä tilavuuksissa tuloksiin merkittävästi vaikuttavan kontaminaation estäminen on hyvin haastavaa. Riitti, että 10 mL injeksiolla saatiin samat tulokset, kuin 100 mL injeksiolla. Yhtenevät tulokset saavutettiin lyhentämällä menetelmän injektiolelle asetettua aikaikkunaa 60 sekunnista 15 sekuntiin. Laitteelle tullaan myös tulevaisuudessa asentamaan automaattinen näytteensyöttäjä ja massavirtasäädin, jolla voidaan luoda laimennukset ja syöttää näytteet automaattisesti.

Massaspektrometrillä määritettiin metaanin pitoisuus tulosten käsittelyssä SIM-menetelmällä (selected ion monitoring), vaikka metaanipiikin (16 m/z) häiriötekijänä oli yksittäiset happiatomit (16 m/z), jotka olivat frakmentoituneet happimolekyylisiä (32 m/z). (NIST 2025.). Metaanin pitoisuuden määrittämiseksi laskettiin seitsemän näytteettömän ajon keskiarvo 16 m/z-signaalille ja vähennettiin saatu arvo metaania sisältävän näytteen 16 m/z-signaalista. Näin saatiin vähennettyä ilman häiriö metaanin signaalista. Tämä on kuitenkin työläs menetelmä, eikä se poista kaasupussin vuodon vaikutusta. Venttiilin käännöstä aiheutuvat ilman piikit myös vaihtelevat melko suuresti. Massaspektrometrillä ei siis saatu luotettavia tuloksia edes SIM-menetelmää käyttäen.

BID-linjalla pystyttiin erottelemaan useampia ilman komponentteja metaanin ja hiilidioksidin lisäksi, kun käytettiin Q-Bond- ja Msieve- kolonneja yhdessä, koska Msieve- kolonni kykenee erottelemaan ilman pienet komponentit toisistaan. Ilmavuoto kuitenkin vaikutti myös Msieve-kolonnin tuloksiin, koska sen kääntämisestä virtaukseen syntyi aina kolme piikkiä, joiden aiheuttajista ei ole varmaa tietoa (Liite 4). On mahdollista, että ensimmäinen välittömästi käännöksen jälkeen syntynyt piikki syntyy venttiilin käännön synnyttämästä paineen muutoksesta. Seuraavat kaksi piikkiä voivat olla peräisin ilman pääkomponenteista hapestä ja typestä.

Lämmönjohtokykydetektorin mittausalueesta saatiin karkea arvio, koska sen mittausalue ei yllä yhtä mataliin pitoisuuksiin, kuin BID- tai MS-detektorit eli laimennusvaiheita ei vaadittu montaa. Detektorilla kyettiin erottelemaan metaani ja hiili-dioksidi toisistaan, mutta ei ilman pienempiä komponentteja. Sen mittausalue oli lineaarinen 8 – 20 ppm pitoisuuksilla, eli näiden mittausten perusteella mittausraja on  $\leq 8$  ppm. Se vastaa melko hyvin valmistajan ilmoittamaa noin 10 ppm mittausrajaa (Shimadzu Corporation 2025.). Ilmavuoto kuitenkin vaikuttaa tulokseen, koska 8 ja 10 ppm mittauspisteet analysoitiin vasta seuraavana päivänä laimennuksen valmistuksesta. Analyttinä käytettiin metaania.

Työssä käyttöönotettua uutta kolmen analyysilinjan kaasukromatografia tullaan käyttämään osana Tampereen yliopiston ympäristötekniikan ja energia- ja biojalostuksen tutkimusta. Tutkimuksen päämääränä on kehittää uusia materiaaleja ja teknologioita puhtaamman ja turvallisemman ympäristön takaamiseksi. Tutkittavat kaasut ovat pääasiassa ilmastolle haitallisia kasvihuone-, bio- ja maakaasuja, joihin liittyvä tutkimustyö on tulevaisuuden kannalta kriittistä.

Ilmanpäästöt vaikuttavat negatiivisesti ympäristöön, kuten maa- ja vesiekosysteemeihin, vähentävät luonnon monimuotoisuutta sekä tuhoavat elinympäristöjä (EEA 2024.). Ilmanpäästöt vaikuttavat myös ihmisten terveyteen ja Maailman terveysjärjestön mukaan jopa 99 % ihmisistä asuu alueella, jonka ilmanpäästöt ylittävät heidän suosittelemansa rajan (WHO 2025.). Laitteella tehtävä tutkimustyö voi auttaa tulevaisuudessa vähentämään näiden kaasujen ympäristövaikutteita.

Käyttöönotetun kaasukromatografian toimintakyvyn määrittäminen on tärkeää, koska laite on uusi ja sen mittauskyky on parempi, kuin vanhempien mallien. Sillä tuotetut tutkimustulokset voivat syventää tietämystä aiemmista tutkimuskohteista sekä havaita aiemmin huomaamattomia ominaisuuksia tutkittavista aineista. Laitteen BID-detektorilla on tehty vasta vähän tieteellistä tutkimusta, joten yliopiston julkaisemat tulokset ovat tärkeässä roolissa detektorin mittauskykyjen määrittämisessä. Sama pätee laitteen MS-detektoriin, koska se on valmistajan uusin malli, joten tieto sen mittauskyvystä ja toiminnasta lisääntyy tulevaisuudessa julkaistavien tutkimusten myötä. BID-detektorista ei myöskään ole paljoa Suomeksi julkaistua tietoa, joten tämä työ lisää tiedon saatavuutta.

Jatkossa olisi hyvä ottaa yhteyttä laitteen valmistajaan ja selvittää, voidaanko ilmavuoto estää. Työssä saatiin määritettyä todennäköinen lähde ilmavuodolle, joka voi helpottaa vuodon paikantamisessa ja nopeuttaa sen korjaamistyötä. Kolonnien erottelukyky ja detektorien mittausalue olisi hyvä määrittää uudelleen, kun ilmakontaminaatio on ehkäisty. Tämä takaisi tulevaisuuden analyysien luotettavuuden.

## LÄHTEET

Adamo, T. 2020. Thermal Conductivity Detector (TCD). Toronton yliopiston opetusmateriaali. Viitattu 7.2.2025. <https://www.utsc.utoronto.ca/~traces-lab/PDFs/GC%20TCD.pdf>

Agilent. 2018. Trace analysis of permanent gases in ethylene and propylene hydrocarbon products. Sovellusasiakirja. Viitattu 4.4.2025. [https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-9231EN\\_Hydrocarbon\\_AppNote.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-9231EN_Hydrocarbon_AppNote.pdf)

Agilent. 2025. GS-GasPro Columns. Verkkosivu. Viitattu 6.2.2025. <https://www.agilent.com/en/product/gc-columns/plot-gc-columns/gas-pro-columns#features>

Analytical Columns. Porous Polymer Supports. n.d. Ristiviittaustaavaio. Viitattu 6.2.2025. <http://www.analyticalcolumns.com/packedcolumngc/porapak.html>

Armstrong, D.W. Reid, G.L. Luong, J. 1996. Gas Separations: A Comparison of GasPro™ and Aluminum Oxide PLOT Columns for the Separation of Highly Volatile Compounds. Tutkimusjulkaisu. Viitattu 20.2.2025. <http://www.current-separations.com/issues/15-1/cs15-1a.pdf>

Berezkin, V.G. Topchiev, A.V. 2013. GAS CHROMATOGRAPHY/Gas-Solid Chromatography. Tietosanakirja. Viitattu 25.2.2025. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780124095472002110>

Chandana Kumari, V.B. Patil, S.M. Ramu, R. Shirahatti, P.S. Kumar, N. Sowmya, B.P. Egbuna, C. Uche, C.Z. Kingsley, C.P. 2022. Analytical Techniques in Biosciences. E-kirja. 4.2.2025. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822654-4.00013-0>.

Dayah, M. 2024. Ptable. Verkkosivu. Viitattu 12.2.2025. <https://ptable.com/?lang=fi#>

Department of Chemistry, Texas A&M University. n.d. opetusmateriaali. Viitattu 4.4.2025. <https://www.chem.tamu.edu/class/fyp/keeney/stddev.pdf>

Eurachem. 2014. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. Opas. Viitattu 23.2.2025. [https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV\\_guide\\_2nd\\_ed\\_EN.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf)

European Environment Agency. 2024. Impacts of air pollution on ecosystems in Europe. Tiedote. Viitattu 26.2.2025. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/impacts-of-air-pollution-on-ecosystems-in-europe>

GasPro™ and Aluminum Oxide PLOT Columns for the Separation of Highly Volatile Compound. Tutkimusjulkaisu. Viitattu 6.2.2025. <http://www.currentseparations.com/issues/15-1/cs15-1a.pdf>

Harris, D. C. 2007. Quantitative Chemical Analysis. 7. painos. Kalifornia: W.H Freeman and Company

Inkinen, P. Manninen, R. Tuohi, J. 2002. Momentti 2 Insinöörifysiikka. Helsinki: Otava. Viitattu 12.2.2025

Kemianseurat. 2014. Menetelmän tarkkuus. Opetusmateriaali. Viitattu 8.3.2025. [Microsoft PowerPoint - Tarkkuus1](#)

Lopes, A. F. Fernandes, T. S. M. Nascimento, R. F. 2021. Barrier Discharge Ionization Detector in Gas Chromatography: A Review on Applications. Katsausartikkeli. Viitattu 7.2.2025. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1969885>

Maneerat, C. Hayata, Y. Kozuka, H. Sakamoto, K. Osajima, Y. 2002. Application of the Porapak Q Column Extraction Method for Tomato Flavor Volatile Analysis. Tieteellinen artikkeli. Viitattu 6.2.2025. <https://www.thaiscience.info/Article%20for%20ThaiScience/Article/1/10012836.pdf>

McMinn, D. 2000. CHROMATOGRAPHY: GAS | Detectors: General (Flame Ionization Detectors and Thermal Conductivity Detectors). E-kirja. Viitattu 10.2.2025. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/00171-X>.

Nagy, E. M. Doaa, S. E. 2008. Inverse gas chromatographic characterization of Porapak Q as an extractant of pollutants from aqueous media. E-kirja. Viitattu 5.2.2025. [https://www.researchgate.net/publication/226132373\\_Inverse\\_gas\\_chromatographic\\_characterization\\_of\\_Porapak\\_Q\\_as\\_an\\_extractant\\_of\\_pollutants\\_from\\_aqueous\\_media](https://www.researchgate.net/publication/226132373_Inverse_gas_chromatographic_characterization_of_Porapak_Q_as_an_extractant_of_pollutants_from_aqueous_media)

National Institute of Standards and Technology (NIST). 2025. Methane. E-kirja. Viitattu 1.4.2025. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828&Mask=200#Mass-Spec>

Niemann, H. Atreya, S.K. Bauer. Siegfried. Carignan, G.R. Demick, J.E. Frost. Ray. Gautier, D. Haberman, J. Harpold, D. Hunten, D.M. Israel, G. Lunine, J. Kasprzak, W. Owen, T. Paulkovich, M. Raulin, F. Raaen, E. Way, S. 2006. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. Tiedelehden julkaisu. Viitattu 20.2.2025. [https://www.researchgate.net/publication/7448835\\_The\\_abundances\\_of\\_constituents\\_of\\_Titan's\\_atmosphere\\_from\\_the\\_GCMS\\_instrument\\_on\\_the\\_Huygens\\_probe](https://www.researchgate.net/publication/7448835_The_abundances_of_constituents_of_Titan's_atmosphere_from_the_GCMS_instrument_on_the_Huygens_probe)

Poole, C.F. 2000. CHROMATOGRAPHY. Encyclopedia of Separation Science. E-kirja. Viitattu 10.1.2025. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122267702000211>

Restek. 2025a. Packed Column USP Phase and Support Cross-Reference Chart. Verkkosivu. Viitattu 6.2.2025. <https://www.restek.com/global/en/articles/packed-column-usp-phase-and-support-cross-reference-chart?srsId=AfmBOobHZ4yx18lfOlqwBPLLNZP-Jwgx6haa2BPcdU-pok8PW7ARVZ7>

Restek. 2025b. Rt-Q-BOND PLOT Column 15 m, 0.32 mm ID, 10 µm. Verkko-sivu. Viitattu 06.02.2025. [https://www.restek.com/global/en/p/19743?srsId=AfmBOoreFSWR5NyA5RTS-glnpldxU6r0OCdS2nKttTj\\_7WZ-KkIYzKJl](https://www.restek.com/global/en/p/19743?srsId=AfmBOoreFSWR5NyA5RTS-glnpldxU6r0OCdS2nKttTj_7WZ-KkIYzKJl)

Restek. 2025c. Rt-Msieve 5A PLOT Column, 30 m, 0.32 mm ID, 30 µm. Verkko-sivu. Viitattu 06.02.2025. <https://www.restek.com/global/en/p/19722?srsId=AfmBOorya4ceLWrsKX-2BgXlezOGpKGQ-hLnVMFrQCkriWNmdooHRKcAs>

Restek. 2025d. GC Column Cross-Reference. Ristiviittauskaavio. Viitattu 06.02.2025. <https://www.restek.com/global/en/pages/gc-column-cross-reference-chart/>

Robards, K. Ryan, D. 2022. Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods (Second Edition). Viitattu 5.2.2025. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/molecular-sieve>

Sewell, P.A. 2000. CHROMATOGRAPHY: GAS | Theory of Gas Chromatography, E-kirja. Viitattu 4.2.2025. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122267702001216>

Shimadzu Corporation. n.da. BID Dielectric-Barrier Ionization Detector. Verkkosivu. Viitattu 7.2.2024a. [https://www.shimadzu.com/research\\_and\\_development/technology\\_branding/nexis\\_technologies/bid.html](https://www.shimadzu.com/research_and_development/technology_branding/nexis_technologies/bid.html)

Shimadzu Corporation. n.db. Tracera (GC-BID) Solution. Esite. Viitattu 07.02.2025. [https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim\\_document\\_file/brochures/11670/jpc114134.pdf](https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/11670/jpc114134.pdf)

Shimadzu corporation. n.dc, 6. Detector. Verkkosivu. Viitattu 6.2.2025. <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundamentals/detector2.html>

Shimadzu Corporation. 2025. Gas Chromatograph Mass Spectrometer GCMS-QP2050. Esite. Viitattu 4.4.2025. [https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim\\_document\\_file/brochures/22394/c146-e476.pdf](https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/22394/c146-e476.pdf)

Shinada, K. Horiike, S. Uchiyama, S. Takechi, R. Nishimoto, T. 2013. Development of New Ionization Detector for Gas Chromatography by Applying Dielectric Barrier Discharge. Tieteellinen artikkeli. Viitattu 6.2.2025. <https://www.semanticscholar.org/paper/Development-of-New-Ionization-Detector-for-Gas-by-Shinada-Horiike/6cb4b9a090ff06822eed40057b0ad3093dc73caf>

Shinwa Chemical Industries LTD. n.d. Packed column for analyses of inorganic gases. Esite. Viitattu 6.2.2025. [https://shinwa-cpc.co.jp/en/news/pdf/GN1002B-E\\_SHINCARBON-ST.PDF](https://shinwa-cpc.co.jp/en/news/pdf/GN1002B-E_SHINCARBON-ST.PDF)

SRI Instruments. 2007. Thermal Conductivity Detector – TCD. Esite. Viitattu 6.2.2025. <https://www.srigc.com/public/storage/downloads/TCDman1.pdf>

Sternberg, R., Raulin, F., Szopa, C., Buch, A. & Vidal-Madjar, C. 2007. Encyclopedia of Separation Science. GAS CHROMATOGRAPHY | Gas Chromatography in Space Exploration. E-kirja. Viitattu 4.2.2025. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122267702062918?via%3Dihub>

Wang, Z. Lock, N. Whitney, R. Taylor, C.M. 2014. New Applications Using GC BID Detector. Sovellusasiakirja. Viitattu 7.2.2025. <https://gcms.cz/labrulez-bucket-strapi-h3hsga3/paper/sic114141.pdf>

World Health Organisation. 2025. Air pollution is responsible for 6.7 million premature deaths every year. Verkkosivu. Viitattu 26.2.2025. <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/air-quality-and-health/health-impacts/types-of-pollutants>

Tilastokeskus. 2025. Kasvihuonekaasu. Verkkosivu. Viitattu 20.2.2025. <https://stat.fi/meta/kas/kasvihuonekaa.html>

## LIITTEET

### Liite 1. Käyttöohjeet

Laitteelle kirjoitettu käyttöohje on jätetty pois julkisesta raportista Tampereen yliopiston toiveesta.

Liite 2. Menetelmäpohja

1(11)

The screenshot shows the 'GCReady MSReady' configuration window. The main configuration area includes fields for 'Ion Source Temp.: 200.0 °C', 'Interface Temp.: 250.0 °C', 'Solvent Out Time: 0.00 min', and 'Detector Voltage: Relative +4.00 kV'. The 'Event Summary' table is empty. The right-hand panel displays a table of system parameters:

Item	Value	Setting	Units	On	Off
Ion Source Temperature	200.0	200.0	°C		
Lower Vacuum (PG)	1.7e-01		Pa		
Ion Source	0.0				
Interface Temperature	250.0	250.0	°C		
Flament On Line	0.0				
SPL Temperature	150.0	150.0	°C		
SPL Pressure	132.2	132.2	kPa		
Column Flow	2.60	2.60	mL/min		
Linear Velocity	40.0	40.0	cm/s		
Split Ratio	10.0	10.0			
Total Flow	31.6	31.6	mL/min		
Purge Flow	3.0	3.0	mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Pressure Pressure	526.5		kPa	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Septum Used Counts	0	1000	times	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Inert Used Counts	443	1000	times	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Carrier Gas	He			<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Column Temperature	40.0	40.0	°C		
Equilibration Time	0.0	1.0	min		
APC Pressure	30.0	30.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Back Flush Time	5.00		min		
APCI Pressure	300.0	300.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
APCI Pressure	120.0	120.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
APCI Pressure	50.0	50.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Valve1 Temperature	100.0	100.0	°C		
Valve2 Temperature	100.0	100.0	°C		

The message log at the bottom shows several 'Method has been downloaded' messages for 'Base template.gcm' on 2/21/2025.

2(11)

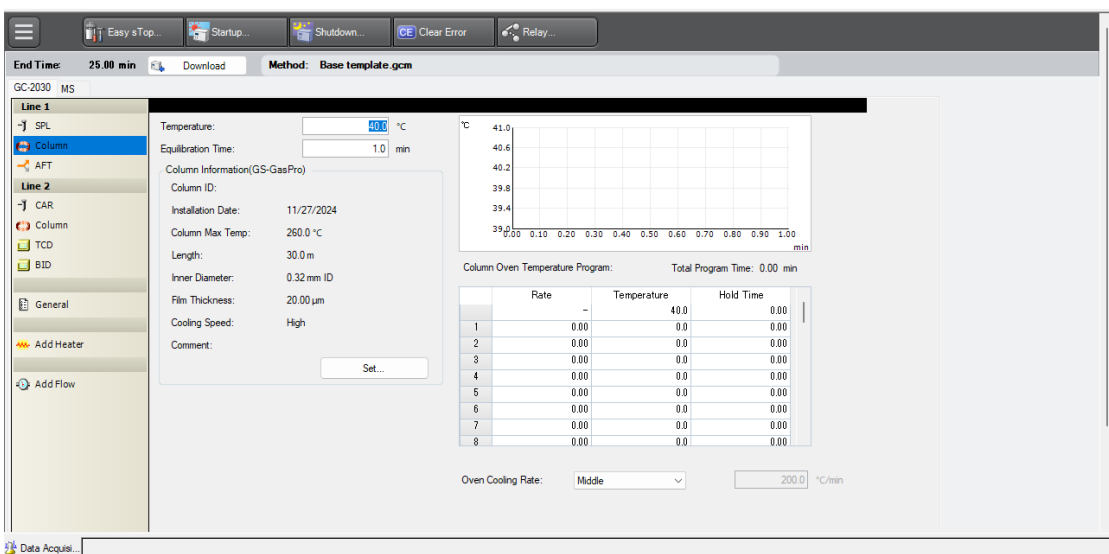
The screenshot shows the 'Program' configuration window. The central parameter table is as follows:

Temperature:	150.0 °C
Injection Mode:	Split
Sampling Time:	1.00 min
Carrier Gas: He	
Flow Control Mode:	Linear Velocity
Pressure:	132.2 kPa
Total Flow:	31.6 mL/min
Column Flow:	2.60 mL/min
Linear Velocity:	40.0 cm/s
Purge Flow:	3.0 mL/min
Split Ratio:	10.0

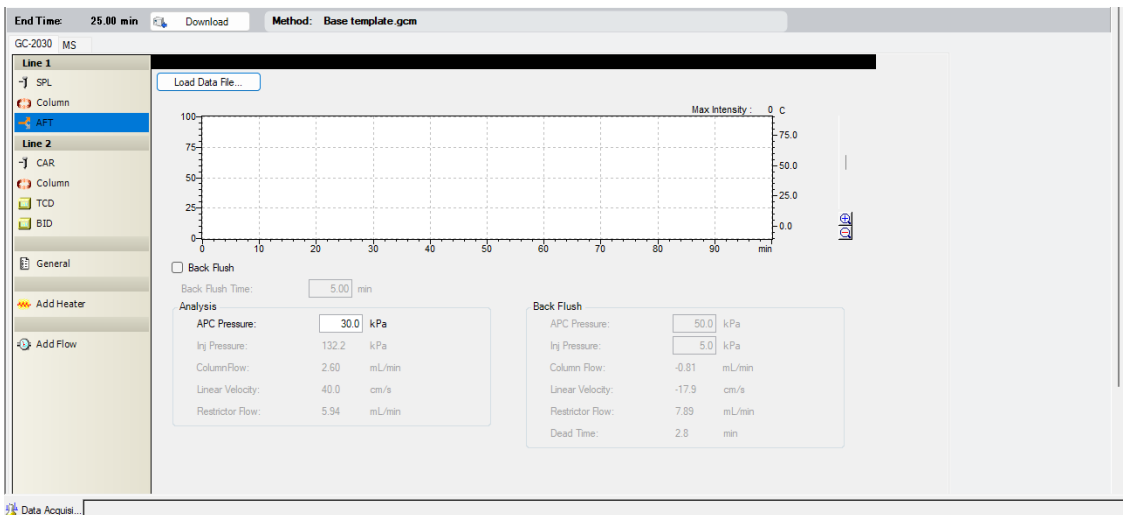
The 'Program' graph shows a constant flow rate of 40.0 cm/s over a 1.00 min duration. The 'Inj. Program' table is:

	Rate	Linear Velocity	Hold Time
1	0.00	40.0	0.00
2	0.00	0.0	0.00
3	0.00	0.0	0.00
4	0.00	0.0	0.00
5	0.00	0.0	0.00
6	0.00	0.0	0.00
7	0.00	0.0	0.00

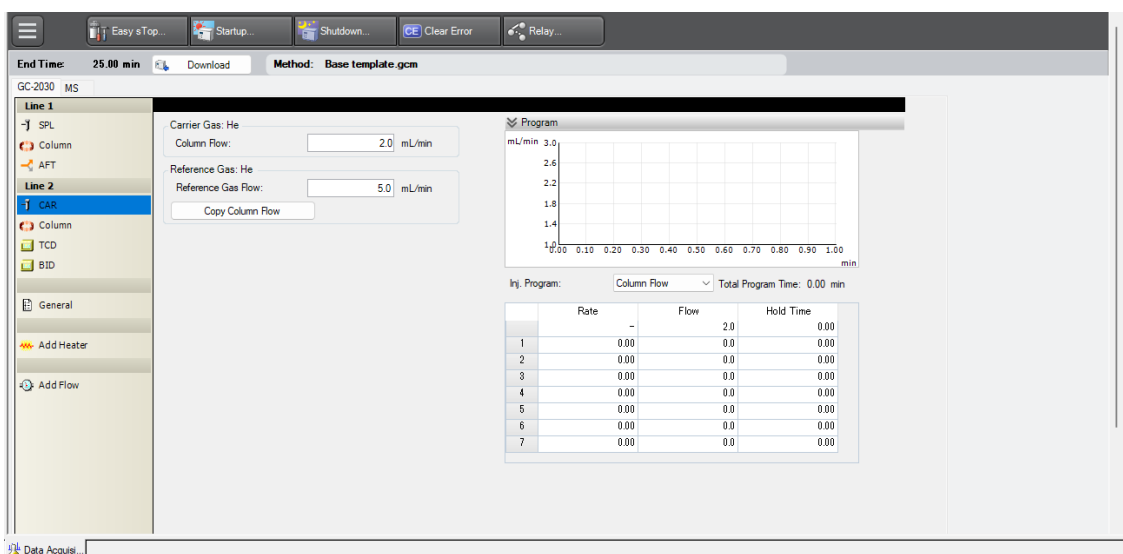
3(11)



4(11)



5(11)



6(11)

**GCReady MSReady**

Line 1  
Sample Name: Venetikärsäi Iron-näytelmä MS  
Sample ID:  
Data Comment:

Line 2  
Sample Name: Venetikärsäi Iron-näytelmä BD  
Sample ID:  
Data Comment:

GC MS All  
GC Runway Time: 30270.99 / 25.00 min TCD: 0  
GC Runway Time: 30270.99 / 25.00 min BD: 0.0V  
MS Runway Time: 30270.99 / 25.00 min TCD: 0.0V

End Time: 25.98 min Method: Base template.gcm

Method: Base template.gcm

Temperature: 250.0 °C  
Data Acquisition:  On  
Sampling Rate: 40 min  
Stop Time: 25.00 min  
Delay Time: 0.00 min  
Substit Detector: None  
Current: 75 mA  
Makeup Gas: He  
Makeup Flow: 8.0 mL/min

Flow Program: **Makeup** Total Program Time: 0.00 min

Rate	Flow	Hold Time
1	0.00	0.00
2	0.00	0.00
3	0.00	0.00
4	0.00	0.00
5	0.00	0.00
6	0.00	0.00
7	0.00	0.00

Parameters:

Item	Value	Setting	Units	Ctrl
Column Flow	4.0		mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>
Reference Gas Flow	5.0		mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>
Column Temperature	40.0	40.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
Equilibration Time	0.0	1.0	min	<input checked="" type="checkbox"/>
Carrier ID				<input checked="" type="checkbox"/>
MS Column ID				<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Detector				<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Temperature	250.0	250.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Temperature/Freq	250.0		°C	<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Makeup Gas Type	He			<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Makeup Flow	8.0	8.0	mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>
BD Detector				<input checked="" type="checkbox"/>
BD Range				<input checked="" type="checkbox"/>
BD Temperature	250.0	250.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
BD Discharge Gas Flow	50.0	50.0	mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>
Valve1 Temperature	100.0	100.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
Valve2 Temperature	100.0	100.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
APC1 Pressure	300.0	300.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>
APC2 Pressure	120.0	120.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>
APC3 Pressure	50.0	50.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>
APC4 Pressure	30.0	30.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>

Message Log:

Message	Sub Message	Date	Time	Code	User Name	Application Name	Instrument Name
Method has been downloaded		2/21/2025	12:58:47 PM	0x20c	System Administrator	Realtime Analysis	GCMS-QP2000
Method has been downloaded		2/21/2025	2:25:38 PM	0x20c	System Administrator	Realtime Analysis	GCMS-QP2000
Method has been downloaded		2/21/2025	2:12:22 PM	0x20c	System Administrator	Realtime Analysis	GCMS-QP2000

7(11)

**GCReady MSReady**

Line 1  
Sample Name: Venetikärsäi Iron-näytelmä MS  
Sample ID:  
Data Comment:

Line 2  
Sample Name: Venetikärsäi Iron-näytelmä BD  
Sample ID:  
Data Comment:

GC MS All  
GC Runway Time: 30270.32 / 25.00 min TCD: 0  
GC Runway Time: 30270.32 / 25.00 min BD: 0.0V  
MS Runway Time: 30270.32 / 25.00 min TCD: 0.0V

End Time: 25.98 min Method: Base template.gcm

Method: Base template.gcm

Temperature: 250.0 °C  
Data Acquisition:  On  
Sampling Rate: 40 min  
Stop Time: 25.00 min  
Delay Time: 0.00 min  
Substit Detector: None  
Current: 75 mA  
Makeup Gas: He  
Makeup Flow: 8.0 mL/min  
Discharge Gas Flow: 50.0 mL/min

Flow Program: **Discharge Gas** Total Program Time: 0.00 min

Rate	Flow	Hold Time
1	0.00	0.00
2	0.00	0.00
3	0.00	0.00
4	0.00	0.00
5	0.00	0.00
6	0.00	0.00
7	0.00	0.00

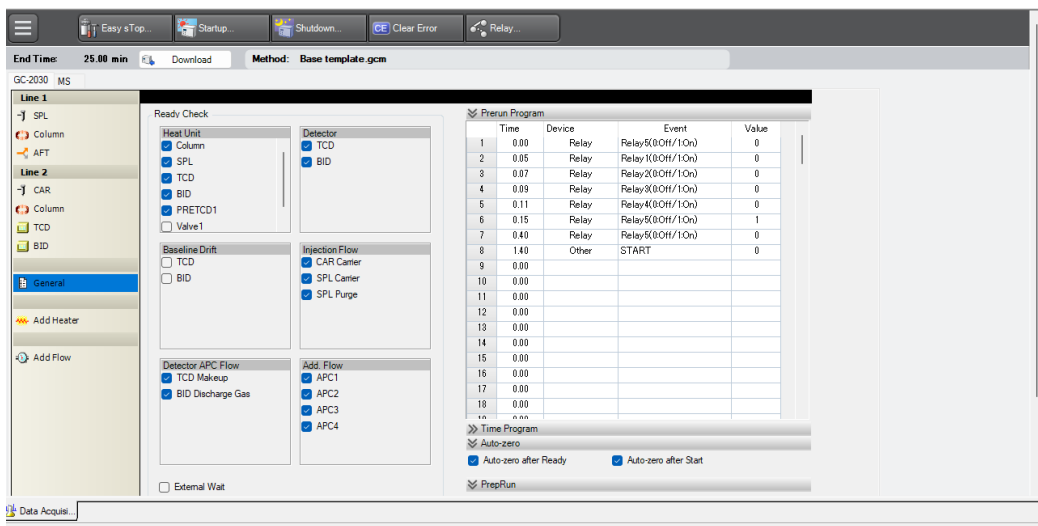
Parameters:

Item	Value	Setting	Units	Ctrl
Column Flow	2.0		mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>
Reference Gas Flow	5.0		mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>
Column Temperature	40.0	40.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
Equilibration Time	0.0	1.0	min	<input checked="" type="checkbox"/>
Carrier ID				<input checked="" type="checkbox"/>
MS Column ID				<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Detector				<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Temperature	250.0	250.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Temperature/Freq	250.0		°C	<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Makeup Gas Type	He			<input checked="" type="checkbox"/>
TCD Makeup Flow	8.0	8.0	mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>
BD Detector				<input checked="" type="checkbox"/>
BD Range				<input checked="" type="checkbox"/>
BD Temperature	250.0	250.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
BD Discharge Gas Flow	50.0	50.0	mL/min	<input checked="" type="checkbox"/>
Valve1 Temperature	100.0	100.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
Valve2 Temperature	100.0	100.0	°C	<input checked="" type="checkbox"/>
APC1 Pressure	300.0	300.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>
APC2 Pressure	120.0	120.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>
APC3 Pressure	50.0	50.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>
APC4 Pressure	30.0	30.0	kPa	<input checked="" type="checkbox"/>

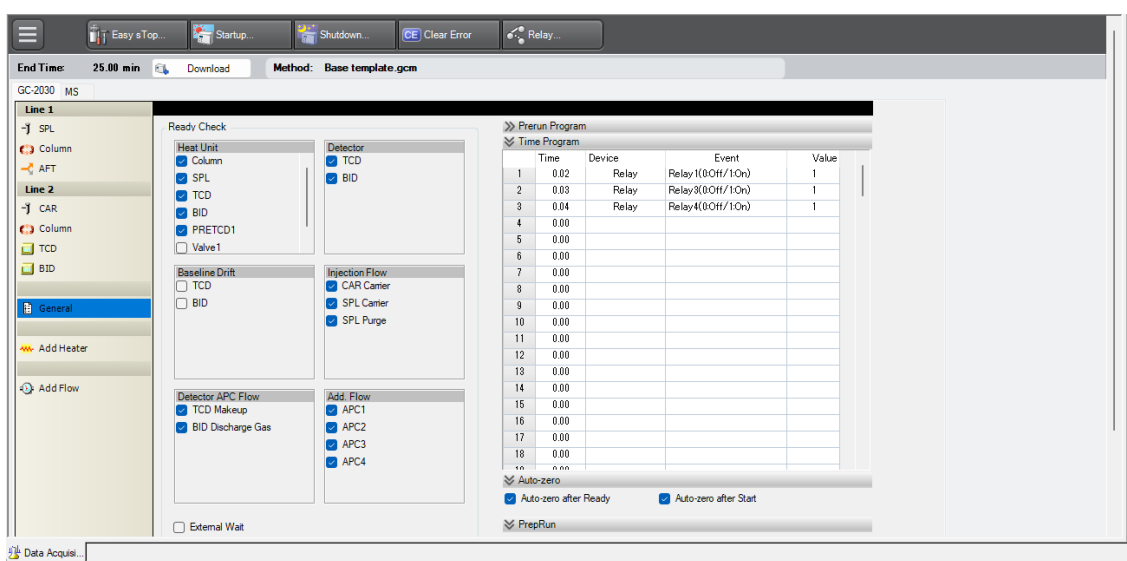
Message Log:

Message	Sub Message	Date	Time	Code	User Name	Application Name	Instrument Name
Method has been downloaded		2/21/2025	12:58:47 PM	0x20c	System Administrator	Realtime Analysis	GCMS-QP2000
Method has been downloaded		2/21/2025	2:25:38 PM	0x20c	System Administrator	Realtime Analysis	GCMS-QP2000
Method has been downloaded		2/21/2025	2:12:22 PM	0x20c	System Administrator	Realtime Analysis	GCMS-QP2000

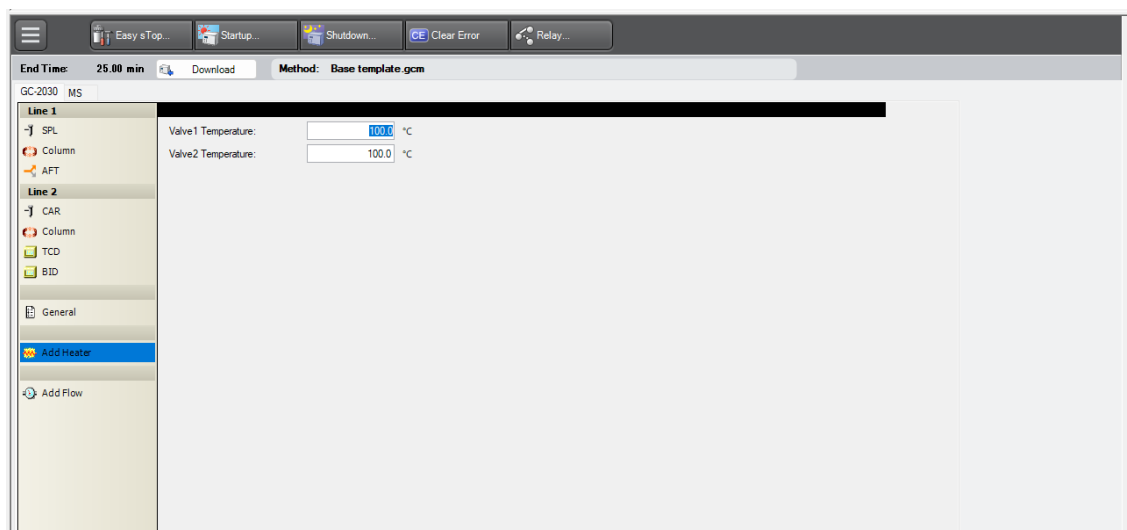
8(11)



9(11)



10(11)



11(11)

Easy's Top... Startup... Shutdown... Clear Error Relay...

End Time: 25.00 min Download Method: Base template.gcm

GC-2030 MS

**Line 1**

- ] SPL
- Column
- AFT

**Line 2**

- ] CAR
- Column
- TCD
- BID

General

Add Heater

Add Flow

APC1 Pressure (He): 300.0 kPa

APC2 Pressure (He): 120.0 kPa

APC3 Pressure (He): 50.0 kPa

APC4 Pressure (He): 30.0 kPa

kPa 301.0  
300.6  
300.2  
299.8  
299.4  
299.0

0.00 0.10 0.20 0.30 0.40 0.50 0.60 0.70 0.80 0.90 1.00 min

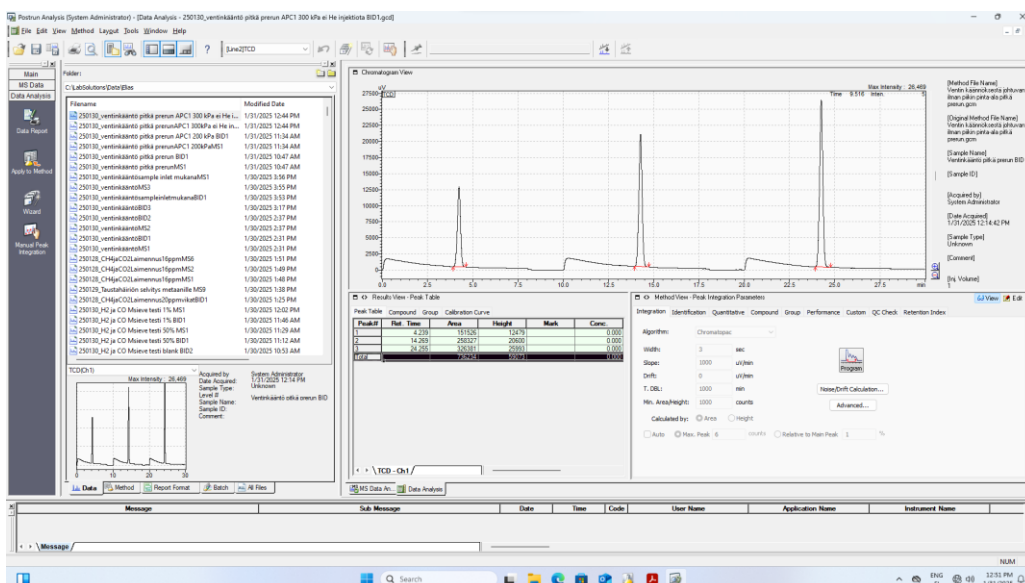
APC Program: APC1 Total Program Time: 0.00 min

	Rate	Pressure	Hold Time
	-	300.0	0.00
1	0.00	0.0	0.00
2	0.00	0.0	0.00
3	0.00	0.0	0.00
4	0.00	0.0	0.00
5	0.00	0.0	0.00
6	0.00	0.0	0.00
7	0.00	0.0	0.00

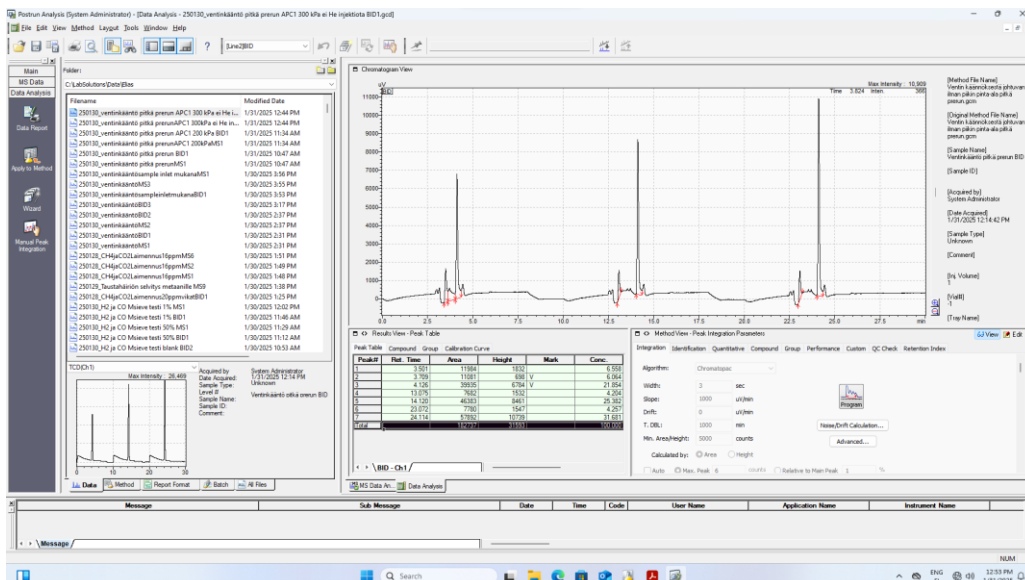
Data Acquisi...

## Liite 3. Detektorien ilmapuodot

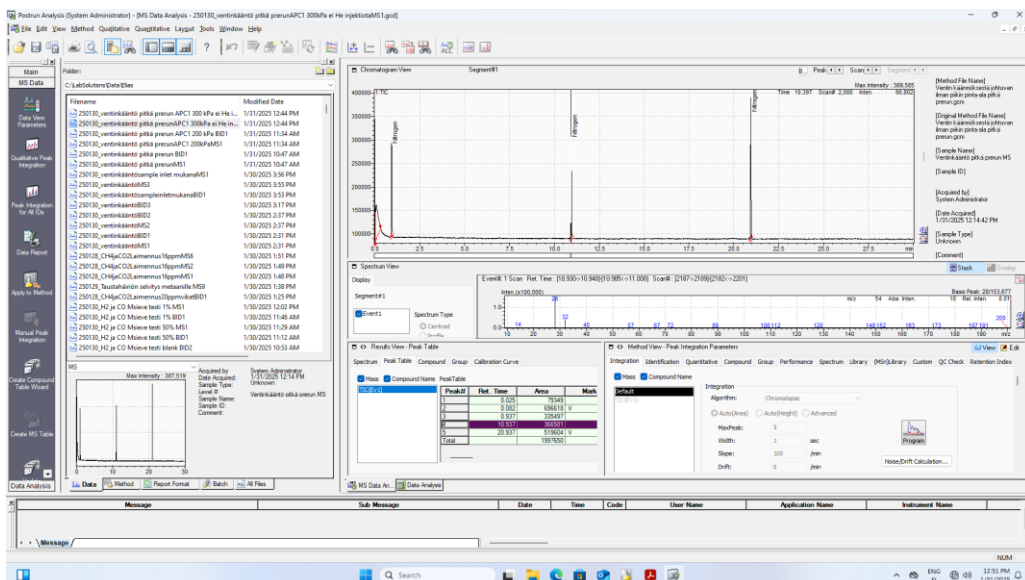
1(3)



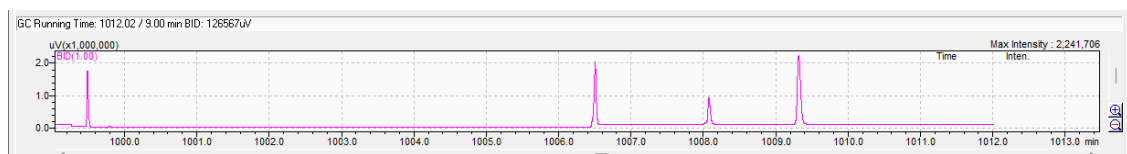
2(3)



3(3)



## Liite 4. Msieve- kolonnin käännöksestä aiheutuvat piikit



Liite 5. BID-detektorin ylärajan määrittämiseen mitatut vasteet 10 000–75 000 ppm metaani pitoisuuksilla

Taulukko 13. BID-detektorin vasteet 10 000–75 000 ppm metaani

CH4 10 000 ppm				K.A
TCD	186 224	192 653	195 141	191 339
BID	40 008 511	41 820 997	42 328 107	41 385 872
MS	10 425 479	10 400 568	10 586 400	10 470 816
CH4 20 000 ppm				K.A
TCD	323 403	347 818	287 703	335 611
BID	54 267 820	55 801 115	51 572 804	53 880 580
MS	17 190 520	18 290 721	15 452 004	17 740 621
CH4 30 000 ppm				K.A
TCD	620 787	504 810	516 949	547 515
BID	63 481 421	61 905 158	61 953 280	62 446 620
MS	29 067 450	25 203 467	26 151 730	26 807 549
CH4 40 000 ppm				K.A
TCD	844 681			844 681
BID	63 692 745			63 692 745
MS	34 851 380			34 851 380
CH4 25 000 ppm				K.A
TCD	330 469	485 440		407 955
BID	54 481 506	61 080 615		57 781 061
MS	17 475 461	24 536 153		21 005 807
CH4 75 000 ppm				K.A
TCD	1 953 831			1 953 831
BID	55 751 282			55 751 282
MS	49 904 938			49 904 938

Liite 6. MS-detektorin mittauskyvyn ylärajan määrittämiseen mitatut vasteet 50 000–175 000 ppm

Taulukko 14. MS-detektorin vasteet 50 000–175 000 ppm metaani

				K.A
CH4 50 000 ppm				K.A
TCD	802 662	752 720		777 691
BID	62 559 125	61 834 271		62 196 698
MS	35 848 205	33 579 561		34 713 883
CH4 125 000 ppm				K.A
TCD	3 786 034	3 894 335		3 840 185
BID	49 413 960	49 719 270		26 806 803
MS	63 655 312	64 010 914		63 833 113
CH 75 000 ppm				K.A
TCD				#JAKO/0!
BID				#JAKO/0!
MS	46 693 262			46 693 262
CH4 175 000 ppm				K.A
TCD	5 778 894	5 751 538		5 765 216
BID	48 217 631	48 671 400		48 444 516
MS	72 194 760	72 792 858		72 493 809
CH4 100 000 ppm				K.A
TCD				#JAKO/0!
BID				#JAKO/0!
MS	55 265 831			55 265 831

Liite 7. BID- ja MS- detektorien mittauskyvyn alarajojen määrittämiseen mitatut arvot

Taulukko 15. BID- ja MS- detektorin mittauskyvyn alarajojen määrittämiseen mitatut arvot (hiilidioksidi)

CO2 0 ppm				K.A
TCD	0	0	0	0
BID	22 730	17 258	9 639	16 542
MS	8 858	7 269	0	5 376
CO2 0,008 ppm				K.A
TCD	709	728	602	680
BID	114 452	133 825	121 635	123 304
MS	52 660	50 327	40 852	47 946
CO2 0,016 ppm				K.A
TCD	1 976	1 656	1 456	1 696
BID	331 866	279 917	274 909	295 564
MS		95 449	92 464	93 957
CO2 0,024 ppm				K.A
TCD	4 096	4 704	5741*	4 400
BID	695 641	797 582	930229*	746 612
MS	258 249	287 134	318284*	272 692
CO2 0,032 ppm				K.A
TCD	7 195	7 566		7 381
BID	1 100 356	1 107 214		1 103 785
MS	367 823	378 664		373 244
CO2 0,040 ppm				K.A
TCD	9 841	10 481	10 460	10 261
BID	1 513 110	1 646 718	1 639 310	1 599 713
MS	573 837	646 968	615 750	612 185
CO2 0,048 ppm				K.A
TCD	15 073	13 466	13 716	14 085
BID	2 120 918	2 127 511	2 128 254	2 125 561
MS	843 701	814 487	811 782	823 323