

Metropolia Ammattikorkeakoulu  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

**Karita Visuri**

**Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) kvantitatiivinen määrittäminen sisäilman ja teollisen työympäristön ilmanäytteistä termodesorptio-kaasukromatografisella menetelmällä**

Insinööri työ 22.3.2010

Ohjaaja: asiantuntija Timo Laaja

Ohjaava opettaja: yliopettaja Pekka Lehtonen

Tekijä	Karita Visuri
Otsikko	Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) kvantitatiivinen määrittäminen sisäilman ja teollisen työympäristön ilmanäytteistä termodesorptio-kaasukromatografisella menetelmällä
Sivumäärä	78 sivua
Aika	22.3.2010
Koulutusohjelma	kemiantekniikka
Tutkinto	insinööri (AMK)
Ohjaaja	asiantuntija Timo Laaja
Ohjaava opettaja	yliopettaja Pekka Lehtonen
<p>Insinööriyö tehtiin Työterveyslaitoksen Työympäristön kehittäminen -osaamiskeskuksen Kemialliset tekijät -tiimille. Työn tarkoituksena oli laajentaa käytössä olevaa haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) analyysimenetelmää sisäilmasta ja teollisesta työympäristöstä kerättäville ilmanäytteille. Tavoitteena oli, että saataisiin validoitu ja akkreditointivalmis analyysimenetelmä työhygieenisiin mittauksiin.</p> <p>Validointia varten määritettiin neljä eri standardisuoraa, joista kaksi sisälsi VOC-yhdisteitä ja kaksi karboksyylihappo- sekä fenoliyhdisteitä eri pitoisuuksina. Lisäksi valmistettiin kontrollinäytteitä, joilla tarkkailtiin mittauksen laatua. Näytteet ajettiin massaselektiivisellä detektorilla varustetulla kaasukromatografilla. Validoitavia parametrejä olivat menetelmän lineaarisuusalue, toteamisraja, määritysraja, toistettavuus, oikeellisuus, mittausalue ja mittausepävarmuus. Mitä poolisempi yhdiste oli, sitä epälineaarismmin se käyttäytyi. Tämä johtui menetelmässä käytetystä poolittomasta kolonnista. Mittausalueeksi todettiin koko alue, jolle oli tehty standardeja, lukuun ottamatta karboksyylihappoja, joilla mittausalue oli pienempi. Määritys- ja toteamisraja sekä toistettavuus vaihtelivat yhdistekohtaisesti.</p> <p>Validoinnin lisäksi teollisen työympäristön näytteille tarkoitettulla kaksoissplit ajo-ohjelmalla ajetuista näytteistä tutkittiin, voitaisiinko tulokset kertoa jollakin tietyllä luvulla, jotta saataisiin näytteen sisältämä oikea pitoisuus ennen splittausta. Näin voitaisiin välttyä analyysivaiheessa uuden standardisuoran tekemiseltä suurempipitoisuuksisille VOC-yhdisteille. Kaksoissplitillä ajetuille näytteille pystyttiin määrittämään kerroin, joka oli noin neljä ja joka vaihteli hieman yhdiste- ja pitoisuuskohtaisesti. Epälineaarisesti käyttäytyvillä yhdisteillä ja lähellä toteamisrajaa olevilla standardeilla kertoimen hajonta oli suurempaa.</p>	
Hakusanat	validointi, VOC, kaasukromatografi, GC-MS

Author	Karita Visuri
Title	Quantification of volatile organic compounds (VOC) in indoor and industrial work environment air samples by the thermodesorption-gas chromatography method
Number of Pages	78
Date	22 March, 2010
Degree Programme	Chemical Engineering
Degree	Bachelor of Engineering
Instructor	Timo Laaja, Specialist
Supervisor	Pekka Lehtonen, Principal lecturer
<p>This final year thesis was commissioned by the Chemical Agents Team of the Centre of Expertise for Work Environment Development in the Finnish Institute of Occupational Health. The aim of the thesis was to expand the current method for on air sample analysis of volatile organic compounds (VOC) in indoor air samples and air samples in industrial work environments. The objective was to create a validated and accreditation-ready method of air samples analysis for volatile organic compounds.</p> <p>For validation purposes, four different calibration lines were made. The first two contained VOC-compounds, and the other two contained carboxylic acid and phenol compounds in varying concentrations. Also, control samples were made for quality control purposes. The samples were analyzed with a mass selective gas chromatograph. The parameters that were validated were linearity area, limit of detection, limit of quantification, repeatability, trueness, measuring range, and inaccuracy of measurement. The more polar the compound was, the more non-linearly it behaved. This was a result of the column being non-polar. The measuring range was determined to be the whole area for which standards had been made, with the exception of carboxylic acids, the measuring range of which was smaller. Repeatability, limit of detection, and limit of quantification varied between different compounds.</p> <p>In addition to validation, samples were analyzed by a double-split method, which is used for industrial air samples, in order to determine whether the results could be multiplied with a predetermined constant to get the concentration value of the sample before splitting. Thus, the need for making an additional calibration line for a sample set with higher VOC-concentrations could be avoided. It was possible to define a coefficient for the samples analyzed with the double-split method. The coefficient was about four and varied based on compounds and concentrations. The variation of the coefficient was more pronounced in compounds behaving in a non-linear fashion and in standards near the limit of determination.</p>	
Keywords	validation, VOC, gas chromatography, GC-MS

## Sisällys

Lyhenteet, käsitteet ja määritelmät	7
1 Johdanto	9
KIRJALLINEN OSA	10
2 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC)	10
2.1 Ominaisuudet ja luokittelu	10
2.2 Yhdisteiden esiintyminen	10
2.3 Vaikutukset ilmakehässä	11
2.4 Terveysvaikutukset	12
3 Ilmanäytteiden kerääminen ja analysointi	12
3.1 Näytteiden kerääminen	12
3.2 Näytteiden analysoiminen	13
4 Massaselektiivinen kaasukromatografi (GC-MS)	14
4.1 Kaasukromatografi (GC)	14
4.2 Massaspektrometri (MS)	15
4.3 Massaspektrometri detektorina	16
4.4 Yhdistetty kaasukromatografi-massaspektrometri (GC-MS)	17
5 Kvantitatiivinen analyysi	18
5.1 Kemiallinen analyysi	18
5.2 Kvantitatiivisen analyysin perusteet	19
5.3 Kalibrointisuora	19
6 Laboratorion laadunvalvonta	20
6.1 Laboratorion sisäinen ja ulkoinen laadunvalvonta	20
6.2 Analyysilaitteiden laadussapito	21
7 Kromografisen menetelmän validointi	21
7.1 Validointi	21
7.2 Spesifisyys ja selektiivisyys	22
7.3 Mittausalue	22
7.4 Lineaarisuusalue	22
7.5 Toteamisraja	23
7.6 Määritysraja	24
7.7 Toistettavuus ja uusittavuus	24
7.8 Oikeellisuus	25
7.9 Mittausepävarmuus	25

KOKEELLINEN OSA	28
8 Työn tarkoitus	28
9 Työn kulku	28
10 Käytetyt välineet, reagenssit ja laitteet	29
10.1 Välineet	29
10.2 Reagenssit	29
10.3 Kaasukromatografi-massaselektiivinen termodesorptiolaitteisto	30
11 Esi- ja ajovalmistelut, ajaminen sekä mittaustulokset	31
11.1 Standardien syöttö adsorptioputkiin	31
11.2 Sekvenssilistat ja ajo-ohjelmat	31
11.3 Näytteiden ajo	32
11.4 Mittaustulokset	33
11.5 Tulosten käsittely	33
12 Laadunvalvonta	34
12.1 Vasteen tarkkailu	34
12.2 Metanolinäyte	35
12.3 Kontrollinäyte	35
13 VOC-yhdisteiden kokonaispitoisuus	37
14 Menetelmän validointi	38
14.1 Lineaarisuusalue	38
14.2 Mittausalue	41
14.3 Toteamis- ja määrittämissrajat	41
14.4 Sarjojen sisäinen toistettavuus	43
14.5 Uusittavuus	46
14.6 Oikeellisuus	46
14.7 Selektiivisyys ja spesifisyys	48
14.8 Mittausepävarmuus	49
15 Kerroin	51
16 Yhteenveto	54
Lähteet	58

Liitteet	61
Liite 1: VOC-yhdisteet aineryhmittäin	62
Liite 2: Happo- ja fenoliyhdisteet aineryhmittäin	63
Liite 3: Standardisuorat	63
Liite 4: Kaupallinen kontrollinäyte (valmistaja Dr. Ehrenstorfer)	64
Liite 5: Itse valmistettu kontrollinäyte	64
Liite 6: Yksinkertaisella splitillä ajettut kontrollinäytteet	65
Liite 7: Kaksoissplitillä ajettut kontrollinäytteet	66
Liite 8: TVOC	67
Liite 9: Toistettavuus 0,02 d:n standardin VOC-yhdisteille	68
Liite 10: Toistettavuus 1 d:n standardin VOC-yhdisteille	71
Liite 11: Toistettavuus 0,02 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteille	74
Liite 12: Toistettavuus 1 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteille	74
Liite 13: Mittausepävarmuus	75
Liite 14: Kerroin VOC-yhdisteille	76
Liite 15: Kerroin happo- ja fenoliyhdisteille	78

## Lyhenteet, käsitteet ja määritelmät

adsorbentti	kiinteä aine, jonka pintaan tarttuu kaasumaisia tai nestemäisiä aineita
ATD	automaattinen termodesorptionäytteenyöttäjä (automatic thermal desorber)
CI	kemiallinen ionisaatio (chemical ionization)
detektori	ilmaisin
diffuusio	ilmiö, jossa molekyylit pyrkivät siirtymään väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan
EI	elektroni-ionisaatio (electron ionization)
FID	liekki-ionisaatiodetektori (flame ionization detector)
GC	kaasukromatografi (gas chromatography)
GC-MS	kaasukromatografi-massaspektrometri (gas chromatography-mass spectrometry)
interkalibrointi	menettely, jossa varmistetaan eri laboratorioiden käyttämien mittaustietojen vertailtavuus ja yhteneväisyys
ISTD	sisäinen standardi (internal standard)
karsinogeeninen	syöpää aiheuttava
kvantitointi	pitoisuuden määrittäminen

LOD	toteamisraja (limit of detection)
LOQ	määrittäysraja (limit of quantification)
MS	massaspektrometri (mass spectrometer)
MSD	massaselektiivinen detektori (mass selective detector)
MS-spektrikirjasto	tietokanta, joka sisältää yhdisteiden massaspektrit
referenssimateriaali	tunnettu materiaali tai aine, jota voidaan käyttää esimerkiksi vertailumittauksiin
sekvenssilista	analyysilaitteille tehtävä lista, johon merkitään ajettavat näytteet ja käytettävät ajo-ohjelmat
split-menetelmä	kaasukromatografissa käytetty ajomenetelmä, jossa vain osa näytteestä menee kolonniin
takaisinkeruuoptio	termodesorptiossa käytetty menetelmä, jossa näyte kerätään talteen analysoinnin jälkeen
target-ioni	kvantitointiin käytettävä ioni
Tenax TA	polymeeriadsorbentti
termodesorptio	tekniikka, jolla analysoitava yhdiste irroitetaan adsorbentista kuumentamalla
VOC	haihtuva orgaaninen yhdiste (volatile organic compound)



## 1 Johdanto

VOC-yhdisteet eli haihtuvat orgaaniset yhdisteet ovat terveydelle ja ympäristölle haitallisia yhdisteitä, jotka mm. lisäävät kasvihuoneilmiötä ja voivat aiheuttaa erilaisia terveyshaittoja. Niille on mahdollista altistua työelämässä tai niitä käsiteltäessä.

Työn aiheena oli laajentaa nykyisiä sisäilman sekä teollisen työympäristön VOC-yhdisteiden analysoimiseen soveltuvia menetelmiä. Työ tehtiin Työterveyslaitoksen Työympäristön kehittäminen -osaamiskeskuksen Kemialliset tekijät -tiimissä.

Työterveyslaitoksella on käytössä akkreditoitu analysointimenetelmä (TY01-TY-031) VOC-yhdisteiden määrittämiseen ilmanäytteistä. Tämä analysointimenetelmä soveltuu toimistotyypisten sisäilmanäytteiden analysointiin, jossa tyypillisesti yksittäisten altisteiden pitoisuudet ovat alle  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja pääosin tunnettuja. Teollisilla työpaikoilla työympäristön VOC-yhdisteiden pitoisuudet voivat kuitenkin olla moninkertaisia verrattuna toimistotyypiseen sisäilmaan, ja ilmassa olevat yhdisteet ovat hyvin erilaisia.

Työn tavoitteena oli laajentaa käytössä olevan menetelmän pitoisuusaluetta validoimalla näytteensyötössä käytettävät split-menetelmät. Tämä toteutettiin ajamalla validointinäytteitä ja laskemalla saatujen tulosten perusteella menetelmän käyttökelpoisuusalue sekä virhelähteet eri aineryhmille. Tavoitteena oli myös, että voitaisiin välttyä uuden standardisuoran tekemiseltä, jos kvantitointia varten määritettäisiin sopiva kerroin teollisuudesta kerätyille suurempipitoisuuksisille ilmanäytteille.

Työn kirjallisessa osassa kerrotaan VOC-yhdisteistä, niiden vaikutuksista sekä ilmanäytteiden keräämisestä. Tässä osassa kerrotaan myös kvantitatiivisesta analyysistä, massaselektiivisestä kaasukromatografista sekä menetelmän validoinnista ja laboratorion laadunvalvonnasta.

Työn kokeellisessa osassa esitellään työssä käytetyt laitteet, reagenssit ja välineet. Tässä osassa kerrotaan myös työn etenemisestä vaiheittain sekä esitetään saadut tulokset.

## **KIRJALLINEN OSA**

### **2 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC)**

#### **2.1 Ominaisuudet ja luokittelu**

Haihtuviksi orgaanisiksi yhdisteiksi eli VOC-yhdisteiksi kutsutaan kaikkia orgaanisia yhdisteitä, jotka voivat tuottaa valokemiallisia oksidantteja reagoidessaan typenoksidien kanssa auringonvalossa. Käytännössä tämä tarkoittaa kaikkia orgaanisia yhdisteitä, jotka esiintyvät kaasumaisina ulkoilman lämpötilassa, lukuun ottamatta kloorifluorattuja hiilivetyjä ja metaania. (1, s. 10)

WHO:n määritelmän mukaan VOC-yhdisteet voidaan jakaa kiehumispisteensä mukaan seuraavasti:

- VVOC: (very volatile organic compounds) erittäin haihtuvat orgaaniset yhdisteet, kiehumispistealue 0 - 100 °C
- VOC: (volatile organic compounds) haihtuvat orgaaniset yhdisteet, kiehumispistealue 50 - 260 °C
- SVOC (semi volatile organic compounds) puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet, kiehumispistealue 240 - 400 °C
- TVOC: (total volatile organic compounds) kromatografiassa n-heksaanin, kiehumispiste 69 °C, ja n-heksadekaanin, kiehumispiste 287 °C, välillä eluoitavat yhdisteet (2, s. 24)

#### **2.2 Yhdisteiden esiintyminen**

VOC-yhdisteille on mahdollista altistua työelämässä tai niitä muuten käsiteltäessä. Ulkoilmassa niiden pitoisuudet ovat niin alhaisia, etteivät pitoisuusarvot ylitä rajaa, jonka on todettu olevan ihmisille haitallinen. VOC-yhdisteille altistuminen on kuitenkin tiettyissä olosuhteissa pitkäaikaista, ja altistuminen useille yhdisteille samanaikaisesti voi aiheuttaa kerrannaisvaikutuksia. (1, s. 28–29)

Sisäilmassa esiintyvät VOC- yhdisteet ovat usein peräisin ulkoilmasta, rakennusmateriaaleista, huonekaluista, pesu- ja puhdistusaineista sekä eri teollisuuden laitteista. Tämän takia sisäilmassa esiintyvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrä ja laatu ovat riippuvaisia useiden lähteiden emissioista. Pääsääntöisesti emissiot ovat suhteellisen vakioita, lukuun ottamatta ihmisen toiminnasta aiheutuvia emissioita, jotka vaihtelevat kestoltaan ja voimakkuudeltaan toiminnasta riippuen. (3)

VOC-yhdisteille altistuminen on yleistä jätteenkeräytyössä ja kaatopaikkatyöskentelyssä. Runsainta altistuminen on jätteen vastaanotto- ja murskaustiloissa. Myös jätevesipuhdistamoissa sekä monissa teollisuuden työpaikoilla altistuminen on yleistä. Ulkotiloissa altistuminen on kuitenkin vähäistä, mutta sisätiloissa työskenneltäessä VOC-pitoisuudet ovat korkeampia. Etenkin huoltotöissä ja toimintahäiriöiden sattuessa on hyvä suojautua, jotta altistumiselta vältyttäisiin. (4)

### 2.3 Vaikutukset ilmakehässä

VOC-yhdisteet saavat aikaan otsonin muodostumista ilmakehän alaosassa eli troposfäärissä. Otsonin muodostuminen tapahtuu troposfäärissä valokemiallisessa reaktioketjussa. UV-säteily irrottaa typpidioksidista happiatomin, jolloin syntyy typpimonoksidia ja otsonin muodostumiseen tarvittavia happiatomeja reaktioyhtälön 1 mukaisesti:



Syntynyt otsoni reagoi yleensä nopeasti typpimonoksidin kanssa muodostaen jälleen typpidioksidia ja happea reaktioyhtälön 2 mukaisesti:



Kun ilmassa on häiritseviä yhdisteitä, kuten VOC-yhdisteet, jotka voivat toimia typpimonoksidin hapettajana huomattavasti nopeammin otsonin sijasta, reaktioyhtälön 2 mukainen reaktio ei ehdi aina tapahtua. VOC-yhdisteet kohottavat näin otsonipitoisuutta, sillä muiden yhdisteiden korvattessa otsonia typpimonoksidin hapettajana otsonin kulu-

tus vähenee. Samalla myös muodostuu typpidioksidia lisäämän otsonin muodostumista. (1, s. 15–18)

## **2.4 Terveysvaikutukset**

VOC-yhdisteitä pidetään terveydelle haitallisina, ainakin suurina pitoisuuksina. Ne saattavat aiheuttaa mm. silmien ja limakalvojen ärsytysoireita, hajutuntemuksia sekä päänsärkyä. VOC-yhdisteistä aiheutuvat korkeat otsonipitoisuusarvot voivat aiheuttaa lyhytaikaisia muutoksia keuhkojen toimintaan ja lisää näin hengityselinoireita. (1, s. 29; 4)

Osa VOC-yhdisteistä on karsinogeenisia, kuten akryylinitriili, bentseeni ja vinyylikloridi. Tämän lisäksi ne voivat myös vaikuttaa keskushermostoon, kerääntyä rasvaa sisältäviin elimiin ja aiheuttaa allergiaa. (1, s. 29)

## **3 Ilmanäytteiden kerääminen ja analysointi**

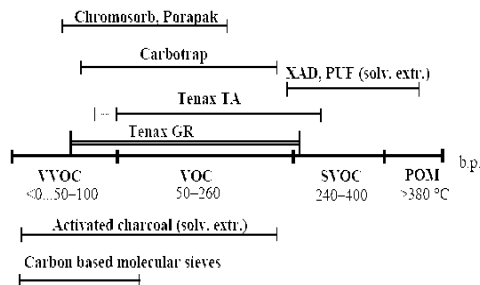
### **3.1 Näytteiden kerääminen**

VOC-yhdisteiden pitoisuudet ilmassa ovat yleensä alhaisia. Tämän takia näytteitä kerätään erilaisten polymeeristen adsorbenttien avulla, joilla on suuri tehollinen pinta-ala. (4)

Yleisimmin käytetty VOC-yhdisteiden määrittäminen on termodesorptioon perustuva menetelmä sen helppouden ja vähäisten analyysia hidastavien välivaiheiden takia. Tämän tilalla voidaan myös käyttää aktiivihiilimenetelmää, jossa aktiivihiili toimii adsorbenttina. (4)

Ilmanäytteet kerätään adsorbenteilla täytettyihin putkiin. Kuvassa 1 on esitetty termodesorptiossa käytettäviä adsorbentteja ja niiden soveltuvuusalueet. VOC-yhdisteiden keräämiseen yleisimmin käytetty adsorbentti on Tenax TA, johtuen sen laajasta käyttö-

alueesta ja ominaisuuksista, jotka tekevät siitä erityisen hyvin termiseen desorptioon soveltuvan adsorbentin. (4;5)



Kuva 1. VOC-yhdisteiden näytteenotossa käytettäviä adsorbentteja (5).

Näytteiden keräys voidaan suorittaa aktiivisesti tai passiivisesti. Aktiivisessa näytteenotossa ilmaa imetään pumpulla tunnetulla tilavuusvirralla, yleensä noin 7 - 10 litraa, jolloin keräysaika on noin 1 - 1½ tuntia. Passiivinen näytteenotto tapahtuu diffuusion avulla, jolloin keräysaika on teollisissa kohteissa noin 8 tuntia ja sisäilmapitoisuuksissa noin kaksi viikkoa. (6)

### 3.2 Näytteiden analysoiminen

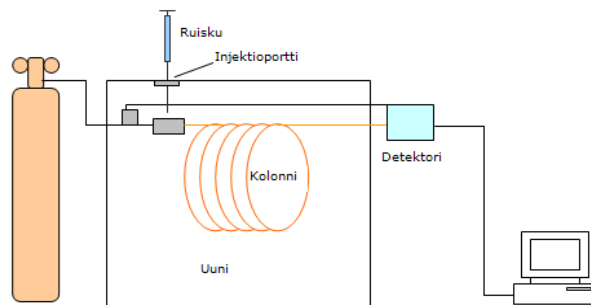
Termodesorption avulla voidaan lämpöä ja inerttiä kaasuvirtaa apuna käyttäen vapauttaa haihtuvia sekä puolihaihtuvia orgaanisia yhdisteitä adsorbentista. Termodesorption etuna vaihtoehtoiseen liuosinjektioon verrattuna on, että näyte ei laimene desorptiovaiheessa liuottimeen ja haluttaessa koko näyte saadaan analyysiin. Termodesorption haittana on, että näyte menetetään kerralla, ellei käytetä takaisinkeruutoptiota. (4; 6)

Termodesorptiossa näytteiden analysointia varten putket lämmitetään korkeaan lämpötilaan, esimerkiksi + 200 °C:seen ja inertin kaasun annetaan virrata putken läpi. Kaasuvirta huuhtelee höyrystyneet analyytit jäähdetyttyyn kylmäloukkuun, joka kerää ja fokusoi analyytit. Tämän jälkeen kylmäloukku lämmitetään nopeasti, jolloin kantokaasu kuljettaa desorboituneet analyytit kaasukromatografian kolonniin analysoitavaksi, minkä jälkeen massaselektiivinen detektori tunnistaa ne. (4; 6)

## 4 Massaselektiivinen kaasukromatografi (GC-MS)

### 4.1 Kaasukromatografi (GC)

Kaasukromatografi on analyysilaitte, jonka rakenne on esitetty kuvassa 2. Kaasukromatografia käytetään helposti haihtuvien ja termisesti stabiilien yhdisteiden kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen analyysiin. Yhdisteiden erottuminen perustuu niiden jakautumiseen liikkuvan ja stationäärifaasin välille. (7, s. 71, 73)



Kuva 2. Kaasukromatografilaitteisto (8).

Liikkuvana faasina eli kantajakaasuna toimii inertti kaasu. Kantajakaasuna voidaan käyttää mitä tahansa inerttiä kaasua, kunhan se on riittävän puhdasta. Yleisimpiä käytettyjä kaasuja ovat typpi, vety, helium ja argon. (6; 7, s. 73)

Paikallaan pysyvänä eli stationäärifaasina on useimmiten nestemäinen aine. Stationäärifaasina voidaan käyttää esimerkiksi parafiinia, silikoniöljyä, dialkyylisulfaattia tai polyetyleeniglykolia. Harvinaisemmissa tapauksissa stationäärifaasina voi myös olla kiinteä aine. Riippuen stationäärifaasin olomuodosta kaasukromatografia jaetaan kaasu-nestekromatografiaan ja kaasu-kiinteäkromatografiaan. (7 s. 72, 77–78)

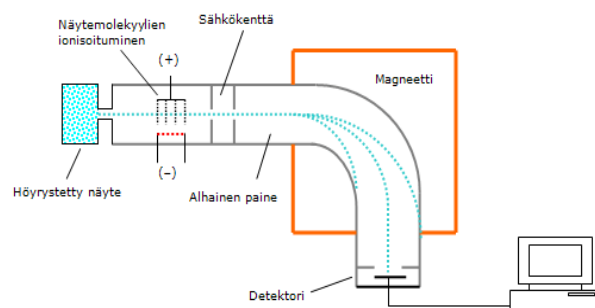
Näyte, joka on liotettu sopivaan liuottimeen, syötetään injektoriin. Injektorissa näyte kuumenee ja höyrystyy. Kantajakaasu johdetaan kaasupullosta paineenalennusventtiilin kautta injektoriin, josta se kulkeutuu kolonneihin vieden mukanaan höyrystyneen näytteen. (6)

Yleisimpiä käytettyjä kolonneja ovat kvartsilasista valmistetut kapillaarikolonit, joiden sisäpinnalla on ohut stationäärifaasi. Kolonnissa komponentit jakautuvat eri faasien välille, riippuen niiden haihtuvuudesta sekä vuorovaikutuksista kolonnin stationäärifaasin kanssa. (7, s. 81)

Kolonnista komponentit saapuvat vuorollaan ilmaisimelle eli detektorille, joka havaitsee yhdisteet tuottaen niistä signaalin. Signaalit näkyvät piikkeinä tulostuvassa kaasukromatogrammissa. Yleisimmin käytetyt detektorit ovat massaselektiivinen detektori (MSD) ja liekki-ionisaatiotektori (FID). (6; 7, s. 211)

## 4.2 Massaspektrometri (MS)

Massaspektrometria (kuva 3) käytetään yhdisteiden analyttiseen tunnistukseen ja kvantitointiin. Sen toiminta perustuu varattujen hiukkasten käyttäytymiseen sähkö- ja magneettikentässä. Näyte voidaan syöttää joko suoraan massaspektrometriin tai se voidaan tehdä näytteensyöttimen avulla, mikäli laite on yhdistetty esimerkiksi kromatografi- tai elektroforeesilaitteistoon. (6; 7, s. 38)



Kuva 3. Massaspektrometrin rakenne (8).

Massaspektrometrissa tutkittava näyte höyrytetään ja sen molekyylit saatetaan ioni-  
muotoon. Muodostuvien ionien määrä on suoraan verrannollinen yhdisteen pitoisuuteen  
tutkittavassa näytteessä. Ionisointi tapahtuu ionisaatiokammiossa, yleensä joko elektro-  
nipommitus-ionisaatiolla (EI) tai kemiallisella ionisaatiolla (CI). Elektronipommitus-  
ionisaatiossa näytekasua pommitetaan elektroneilla. Kemiallinen ionisaatio tapahtuu ioni-  
soidulla reagenssisiuhkulla. (6; 7, s. 38–39)

Elektronipommitusionisaatiossa elektronit saadaan aikaan kuumalla hehkulangalla, joka emittoi elektroneja. Elektronit kiihdytetään sähkökentässä ja ohjataan suihkuna näytekaasun läpi anodeille. Matkalla ne törmäävät näytemolekyyleihin, jolloin osa molekyyleistä virittyy siirtyen korkeampaan elektronitilaan. Osa virittyneistä molekyyleistä luovuttaa elektroninsa pois, jolloin muodostuu radikaalikationeita, jotka ovat positiivisesti varautuneita ioneja. Lisäksi molekyyli pilkkoutuu, johtuen siihen kohdistuvasta energiasta. Tämän seurauksena massaspektrissä nähdään molekyyli-ionien lisäksi yhdisteille ominaisia fragmentti-ioneja. (7, s. 40; 7)

Kemiallisessa ionisaatiossa reagenssikaasu ionisoidaan ionisaatiokammiossa elektronipommituksen avulla. Muodostuneet primääriset reagenssikaasut reagoivat edelleen reagenssikaasun muiden molekyyliden kanssa, jolloin muodostuu reagenssi-ioniplasma. Reagenssi-ioniplasma ionisoi näytemolekyylit kemiallisten reaktioiden kautta saaden aikaan positiivisesti ja negatiivisesti varautuneita ioneita. (7, s. 41)

Ionisoinnin jälkeen muodostuneet ionit ohjataan detektorille magneetti- ja sähkökentän avulla. Detektori havaitsee ja rekisteröi ionit niiden massa-varausten ( $m/z$ ) perusteella. Hiukkaset, joilla on sama massa-varaus, kulkeutuvat detektorille samaan pisteeseen. Tuloksena saadaan massaspektri, jossa esiintyvät piikit kertovat varautuneiden hiukkasten massan ja piikkien korkeus niiden lukumäärän. Massaspektrin tunnistuksen apuna käytetään itse luotuja ja kaupallisia MS-spektrikirjastoja. (6; 7, s. 38)

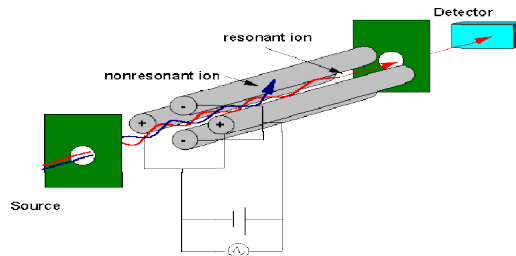
### **4.3 Massaspektrometri detektorina**

Massaspektrometri on hyvä ja yleisesti käytetty detektori kaas- ja nestekromatografiasa. Massaspektrometridetektorissa eluoituvan piikin yhdiste ionisoidaan ja kiihdytetään sähkökentässä, minkä jälkeen määritetään kyseisen ionin massan tai ionien massojen suhde sen varaukseen. (9)

Kromatografeihin yhdistetty massaspektrometri on yleensä ns. kvadrupolianaalysaattoriin (kuva 4) perustuva massaspektrometri. Tässä eluaatti kulkeutuu kuumennetun lii-



täntäyksikön läpi elektronipommitus-ionisaatiokammioon, jossa syntyviä ioneja kiihdytetään sopivalla jännitteellä, ennen niiden kulkeutumista kvadrupolianaalysaattoriin. (9)



Kuva 4. Kvadrupolianaalysaattori (10).

Kvadrupolianaalysaattori koostuu neljästä metallitangosta, jotka on asetettu yhdensuuntaisiksi, esimerkiksi keraamisen tukirenkaan avulla. Teholähde syöttää tankoihin tasaja vaihtojännitteitä määrättyllä tavalla, vastakkaisten sauvojen ollessa sähköisesti kytketty toisiinsa. Metallitankojen väliin syntyy värähtelevä sähkökenttä, joka muuttaa ionien kulkurataa, niiden kulkeutuessa kohti ionidetektoria. Tietyillä jännitearvoilla vain yhden massa- tai varaussuhteen omaavat ionit pääsevät detektorille. Loput ionit törmäävät metalliputkiin ennen detektoria, joten niitä ei havaita. (9, 10)

#### 4.4 Yhdistetty kaasukromatografi-massaspektrometri (GC-MS)

Käytettäessä yhdistettyä kaasukromatografi-massaspektromeritekniikkaa näytteen eri komponentit erotetaan kaasukromatografilla ja tunnistetaan massaspektrometrilla. Menetelmän avulla voidaan tunnistaa luotettavasti yhdisteitä myös monimutkaisista seoksista. (7 s. 38)

Yleisimmin käytetty ionisaatiomenetelmä GC-MS:ssä on elektronipommitus-ionisaatio. Sen käytön yleisyys johtuu hyvästä ionisaatiotehokkuudesta, voimakkaasta pilkkoutumisesta ja menetelmän toistettavuudesta. Lähes kaikki spektrikirjastot, joita on saatavilla, perustuvat elektronipommitus-ionisaatioon. (7, s. 40–41)

GC-MS:ssä käytettävän kantaja- ja stationäärifaasin valintaan on kiinnitettävä huomiota. Kantajakaasuna käytetään useimmiten heliumia. Kantajakaasu vaikuttaa kolonnin tehokkuuteen, resoluutioon, analyysiaikaan sekä herkkyyteen. Stationäärifaasin on oltava kemialliselta luonteeltaan samankaltainen kuin erotettavat analyytit. Stationäärifaasi vaikuttaa kolonnin kemialliseen luonteeseen sekä minimi- ja maksimilämpötiloihin. (7, s. 73, 78)

Kolonnin valinta vaikuttaa GC-MS:n kykyyn tunnistaa eri yhdisteet. Erotuskyky riippuu kolonnin pituudesta ja paksuudesta. Yleisimmin käytetään kolonneja, joiden pituus on 10 - 15 metriä, jotta analyysiajat saadaan lyhyemmiksi. Tavallisimmin kolonnin sisähalkaisija on 0,25 - 0,35 mm, koska kolonnin sisähalkaisijan ollessa pieni erotuskyky on parempi. (7 s. 85–86)

Kolonnien kuntoa voidaan seurata testiliuoksella, joka ajetaan näytesarjan mukana. Tunnettu testiliuos on hiilivetyjen seos (Grob-testiliuos), joka käyttäytyy ihanteellisesti GC-MS-ajoissa. Kolonnin kuntoa voidaan myös tarkastella ajojen perusteella, vertailemalla spektrejä edellisten ajojen spektreihin, jolloin on mahdollista huomata kolonnin kunnan mahdollinen heikkeneminen. (7 s. 83)

## **5 Kvantitatiivinen analyysi**

### **5.1 Kemiallinen analyysi**

Kemiallisella analyysillä tarkoitetaan aineen koostumuksen määrittämistä. Kemiallinen analyysi jaetaan kahteen ryhmään, kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen analyysiin. Kvalitatiivinen analyysi selvittää ainoastaan laadullisesti, mitä aineosia tutkittava näyte sisältää. Kvantitatiivinen analyysi määrittää taas aineosien määrät tutkittavassa näytteessä.

(8)

## 5.2 Kvantitatiivisen analyysin perusteet

Ennen analyysin suorittamista on tehtävä analyysisuunnitelma, jossa selvitetään, mitä tietoa näytteestä tarvitaan, kuinka tarkka tuloksen on oltava ja mitä menetelmiä analyysissä käytetään. Analyysimenetelmä on valittava niin, että tutkittavasta yhdisteestä saatava signaali edustaa mahdollisimman hyvin ja ainoastaan yhdistettä, jota tutkitaan. (8; 11)

Analyysimenetelmä aloitetaan näytteenotolla, jonka jälkeen on yleensä suoritettava näytteen esikäsitely. Esikäsitelyssä näytettä käsitellään esimerkiksi erilaisten uuttotekniikoiden avulla, ja siitä saadaan poistettua mahdollisesti häiritsevät aineet. (8)

Kun näyte on valmis analyysia varten, voidaan aloittaa tutkittavan aineen määrittäminen. Standardinäyte, joka sisältää tutkittavat yhdisteet ja mahdolliset sisäiset standardit, ajetaan valitulla menetelmällä ja määritetään niiden retentioajat tai spektrit. Määrittämisen jälkeen on suoritettava vielä tulosten laskeminen ja tulkinta. (8; 11)

## 5.3 Kalibrointisuora

Kalibrointisuora on kuvaaja, joka on piirretty tunnetun aineen jonkin ominaisuuden, esimerkiksi säteilyn, absorptioon tai emission, suhteena alueen pitoisuuteen. Kromatografiassa kalibrointisuora muodostetaan piikkien korkeuksien tai pinta-alojen suhteena tunnettuun konsentraatioon. Lineaarisuusalue eli määrittämiseen soveltuva pitoisuusalue on määritettävä erikseen, sillä kuvaaja ei ole välttämättä suora. (13, s. 69–70)

Kalibrointisuora voidaan määrittää pienimmän neliösumman menetelmällä eli lineaarisella regressiolla. Suoran yhtälö on kaavan 1 mukainen:

$$y = bx + a, \quad (1)$$

jossa  $x$  on tutkittavan yhdisteen pitoisuus,  $b$  on suoran kulmakerroin ja  $a$  suoran ja  $y$ -akselin leikkauspiste. (13, s. 70; 14, s. 6)

Korrelaatiokerroin ja sen neliö kertovat kalibrointisuoran lineaarisuudesta. Korrelaatiokerroin vaihtelee välillä  $-1$  ja  $+1$ . Sen poikkeaminen yhdestä kertoo mittauksien välisestä hajonnasta tai kalibrointisuoran epälineaarisuudesta. (7, s. 328; 13, s. 70)

## **6 Laboratorion laadunvalvonta**

### **6.1 Laboratorion sisäinen ja ulkoinen laadunvalvonta**

Laboratorion sisäistä laadunvalvontaa on tehtävä, jotta varmistutaan siitä, että käytettävät menetelmät täyttävät vaaditut kriteerit ja tulokset ovat riittävän luotettavia käytettyyn tarkoitukseen. Tutkittavien sarjojen mukana ajetaan laadunvarmistusnäytteitä, joiden tulokset kirjataan siten, että todelliset muutokset pystytään erottamaan luonnollisesta vaihtelusta. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi valvontakorttien avulla. (15, s. 51–52)

Laboratorion valvontakorteissa kontrollinäytteiden tulokset esitetään graafisesti. Korttien  $x$ -akselilla on aika ja  $y$ -akselilla pitoisuus. Kortissa on myös mittaustulosten keskiarvo sekä ylempi ja alempi toimenpide- ja hälytysraja. Tuloksien on oltava asetettujen rajojen sisällä, jotta menetelmä on tältä osin luotettava. Jos rajat rikotaan, on selvítettävä siihen syy ja eliminointava se. (15, s. 51–52)

Ulkoisessa laadunvarmistuksessa laboratorio osallistuu laboratorioden välisiin vertailumittauksiin. Vertailumittauksissa laboratoriot analysoivat samalla tai omalla menetelmällä samaa näytettä. Vertailututkimuksista saadut tulokset raportoidaan ja eroavaisuuksien ilmetessä ehdotetaan lisätoimenpiteitä. (15, s. 51–52)

## 6.2 Analyysilaitteiden laadussapito

Kaikista laitteista, joilla on merkitystä analysoitavan näytteen tulokseen, on pidettävä laiterekisteriä. Jokaiselle laitteelle on tehtävä laadunseurantaohjelma, joista näkyy laitteiden huolto-, puhdistus- ja tarkastusohjelmat. (12, s. 42)

Analyysien luotettavuuteen vaikuttavat varsinaisten analyysilaitteiden lisäksi myös laboratorion huoneilman lämpötila ja kosteus sekä käytetyt oheislaitteet, kuten vaa'at ja mitta-astiat. Mitta-astioiden puhtaus on välttämätön, jotta analyysi on luotettava. Puhtautta seurataan näytteiden ohella ajettavien nollanäytteiden avulla. (12, s. 44)

## 7 Kromotografisen menetelmän validointi

### 7.1 Validointi

Validointi tarkoittaa menetelmän hyväksymistä käyttöön. Sen tarkoituksena on todeta puolueettomasti menetelmän sopivan käyttötarkoitukseensa ja taata menetelmän tulokset luotettaviksi. Validointi suoritetaan kaikille käyttöön otettaville standardisoimattomille sekä laboratorion itse kehittämille menetelmille. Uudelleenvalidointi on tehtävä, mikäli käytettävää laitetta tai menetelmää muutetaan. (7, s. 326; 15, s. 26)

Validoinnissa määritetään mm. selektiivisyys, spesifisyys, toistettavuus, uusittavuus, oikeellisuus, mittausepävarmuus, lineaarisuusalue sekä toteamis- ja määrittämissrajat. Tutkittavien ominaisuuksien määrään vaikuttaa validointiaste. (15, s. 25)

Kehitetty uusi menetelmä vaatii täydellisen validoinnin eli kaikki ominaisuudet on tutkittava. Mikäli menetelmän käyttöä laajennetaan, on ainoastaan mitta-alue, lineaarisuusalue, määrittämissraja ja tarkkuus tutkittava. Kun vanhaa menetelmää alkaa käyttää uusi työntekijä, on menetelmän tarkkuus ja määrittämissraja tutkittava saantokokeilla, vertailuaineilla tai kontrollinäytteillä. (15, s. 25–26)

## 7.2 Spesifisyys ja selektiivisyys

Spesifisyys on menetelmän kyky mitata vain halutun aineen pitoisuutta. Menetelmä on siis spesifinen, mikäli se tuottaa vasteen ainoastaan tutkittavalle yhdisteelle. Spesifisyys saadaan selville analysoimalla tutkittavien näytteiden lisäksi muitakin näytteitä ja määrittämällä tuloksista väärät positiiviset tulokset. Menetelmän spesifisyys voidaan määrittää esimerkiksi nollanäytteen tai regressionollan avulla. (14 s. 1–2; 16, s. 9)

Selektiivisyys on menetelmän kyky määrittää tarkasti ja spesifisesti tutkittava yhdiste muista seoksessa olevista komponenteista. Menetelmä on selektiivinen, jos se tuottaa vasteen useammalle yhdisteelle, mutta pystyy erottamaan tutkittavan yhdisteen vasteen muiden yhdisteiden vasteista. Menetelmän selektiivisyys voidaan määrittää esimerkiksi retentiotekijän, erotustekijän, resoluution tai kolonnin pohjaluvun avulla. (14, s. 1–2; 15, s. 27; 16, s. 9)

## 7.3 Mittausalue

Mittausalue määritetään tutkimalla näytesarja, jossa analysoitavan yhdisteen pitoisuus vaihtelee. Näytesarjan perusteella määritetään pitoisuusale, jolla saavutetaan hyväksyttävä tarkkuus. Mittausalue kuvaa menetelmän suurinta käytettävissä olevaa pitoisuus-alueita. Mittausalueeksi valitaan yleensä standardiliuosten avulla määritetty lineaarinen alue. Mittausalue voi kuitenkin olla laajempi kuin lineaarinen alue, kunhan riittävä tarkkuus saavutetaan myös epälinearisella alueella. (14, s. 5; 16, s. 16)

## 7.4 Lineaarisuusalue

Lineaarisuusalue on mittausalue, jossa analysoitavan yhdisteen vaste käyttäytyy lineaarisesti suhteessa konsentraatioon. Se määritetään myös tutkimalla näytesarja, jossa analysoitavan yhdisteen pitoisuus vaihtelee. (14, s. 5; 16, s. 16)

Lineaarisuusaluetta määritettäessä, mittauksia olisi hyvä suorittaa vähintään viidellä eri pitoisuusalueella suorittaen myös toistokokeita, jotta vasteista saadaan luotettava arvio. Mittaustuloksista piirretään kuvaaja, jossa mitattu vaste esitetään konsentraation funktiona. Kuvaajasta ilmenee käyrän mahdollinen kaartuminen. (14, s. 5; 16, s. 20)

## 7.5 Toteamisraja

Toteamisraja on pienin pitoisuus, jolla voidaan luotettavasti todeta, sisältääkö näyte tutkittavaa yhdistettä vai ei. Toteamisrajaksi määritetyn pitoisuuden tulee olla niin suuri, että sen ei enää voida katsoa johtuvan taustan aiheuttamasta satunnaisvaihtelusta. (14, s. 5; 16, s. 29)

Toteamisraja on erilainen eri näytetyypeille, ja sen laskemiseen käytetään erilaisia menetelmiä tapauksesta riippuen. Toteamisraja voidaan määrittää esimerkiksi nollanäytteiden tulosten keskiarvon ja keskihajonnan perusteella kaavalla 2 tai nollanäytteiden tulosten keskihajonnan ja lineaarisuoran kulmakertoimen avulla kaavalla 3.

$$LOD = x_0 + 3 \times s_0 \quad (2)$$

$x_0$  on nollanäytteiden tulosten keskiarvo

$s_0$  on nollanäytteiden tulosten keskihajonta

$$LOD = 3,3 \times s_0 / kk \quad (3)$$

$s_0$  on nollanäytteiden tulosten keskihajonta

$kk$  on lineaarisuoran kulmakerroin

(17, s. 12–13)

## 7.6 Määritysraja

Määritysraja on pienin analysoitavan aineen pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksytyllä tarkkuudella. Määritysraja on laskennallinen arvo toteamisrajasta, ja se on vähintään kaksinkertainen toteamisrajaan verrattuna. (14, s. 6–7; 16, s. 29)

Määritysraja on erilainen eri näytetyypeille ja sen laskemiseen käytetään erilaisia menetelmiä tapauksesta riippuen. Määritysraja voidaan määrittää esimerkiksi nollanäytteiden tulosten keskiarvon ja keskihajonnan perusteella kaavalla 4 tai nollanäytteiden tulosten keskihajonnan ja lineaarisuoran kulmakertoimen avulla kaavalla 5.

$$LOQ = x_0 + k \times s_0 \quad (4)$$

$x_0$  on nollanäytteiden tulosten keskiarvo

$s_0$  on nollanäytteiden tulosten keskihajonta

$k$  on vakio, jonka arvo on välillä 6-14

$$LOQ = 10 \times s_0 / kk \quad (5)$$

$s_0$  on nollanäytteiden tulosten keskihajonta

$kk$  on lineaarisuoran kulmakerroin

(17, s. 12–13)

## 7.7 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuus määritellään samoissa mittausolosuhteissa, samasta näytteestä, samalla menetelmällä ja saman tekijän suorittamana. Se ilmoitetaan useimmiten suhteellisenä keskihajontana. (12, s. 17)



Sarjan sisäinen toistettavuus määritetään useilla rinnakkaisnäytteillä, jotka ajetaan samalla kertaa, jolloin se kertoo näytteiden väliset hajonnasta. Sarjojen välinen toistettavuus määritellään useilla rinnakkaisnäytteillä, jotka ajetaan usean päivän aikana, jolloin se kertoo mittauskertojen välisestä hajonnasta. (14, s. 4–5; 16, s. 40)

Uusittavuus eroaa toistettavuudesta siten, että samat näytteet analysoidaan samalla menetelmällä, mutta eri henkilöiden tekemänä. Uusittavuuden avulla voidaan selvittää, onko menetelmä riippuvainen tekijästä. (14, s. 4–5; 16, s. 40)

## **7.8 Oikeellisuus**

Oikeellisuus eli mittaustulosten tarkkuus ilmaisee, kuinka lähellä mitatut arvot ovat todellisia arvoja. Saatuja mittaustuloksia verrataan kaupallisesta tai omasta referenssimateriaalista valmistettuihin näytteisiin. Oikeellisuus voidaan määrittää myös tunnetun lisäyksen menetelmällä määritettyjen tulosten perusteella sekä osallistumalla interkalibrointeihin. (14, s. 4–5; 16, s. 40)

## **7.9 Mittausepävarmuus**

Mittausepävarmuutta tarvitaan arvioitaessa tulosten tarkkuutta ja vertailtaessa laboratorioden välisiä tuloksia. Mittausepävarmuudessa otetaan huomioon kaikki analyysissa esiintyvät epävarmuustekijät. Epävarmuuksien suuruuksien määrittämisessä käytetään arvioituja tai mitattuja keskihajontoja. (12, s. 33; 15, s. 18)

Toistettavuuden aiheuttamaa mittausepävarmuutta arvioidaan suhteellisella keskihajonnalla (RSD), joka saadaan kaavojen 6 ja 7 mukaisesti.

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

$s$  on keskihajonta

$n$  on mittauskertojen määrä

$\bar{x}$  on keskiarvo

$x$  on kyseinen mittaus

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

$s$  on keskihajonta

$\bar{x}$  on keskiarvo

Systemaattinen virhe eli poikkeama on virhe, joka vaikuttaa aina samalla tavalla. Sen voi aiheuttaa virheellinen kalibrointiliuos, olosuhdevirhe tai vika analyysilaitteessa. Esimerkiksi standardien aiheuttama mittausepävarmuus on systemaattinen virhe ja se riippuu standardinäytteen puhtaudesta ja mittausvirheestä. Systemaattinen virhe ( $E$ ) voidaan laskea kaavan 8 mukaisesti:

$$E = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100\% , \quad (8)$$

jossa  $\bar{x}$  on tutkittavan menetelmän avulla saatujen pitoisuuksien keskiarvo, kun saanto on otettu huomioon ja  $\mu$  on vertailumateriaalin mittauksesta saatu tulos.

Ilmanäytteenotossa käytetyn pumpun aiheuttama mittausepävarmuus on todennäköisyysjakauma  $\pm 5\%$ , joka muutetaan ei-satunnaiseksi epävarmuudeksi. Pumpun aiheuttama virhe saadaan näin kaavalla 9:

$$CV_{\text{pumppu}} = 5 / \sqrt{3} \quad (9)$$

Kokonaismittausepävarmuus,  $u_{kok}$ , on neliöjuuri kaikista mittausepävarmuustekijöistä. Se saadaan kaavan 10 mukaisesti:

$$u_{kok} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2}, \quad (10)$$

jossa  $u_1^2, u_2^2, u_n^2$  ovat yksittäisiä mittausepävarmuustekijöitä.

Laajennettu kokonaismittausepävarmuus saadaan kertomalla kaavan 10 tulos kahdella kaavan 11 mukaisesti:

$$U = 2 \times u_{kok} \quad (11)$$

(12, s. 34; 17, s. 17, 28; 18 s. 61)

## KOKEELLINEN OSA

### 8 Työn tarkoitus

Työn tarkoituksena oli laajentaa nykyisiä sisäilman sekä teollisen työympäristön VOC-yhdisteiden analysoimiseen soveltuvia menetelmiä. Tavoitteena oli saada validoitu ja akkreditointivalmis analyysimenetelmä työhygieenisiin mittauksiin.

### 9 Työn kulku

Käytössä olevan menetelmän pitoisuusaluetta laajennettiin ja uutta menetelmää kehitettiin validoimalla näytteensyötössä käytettävät split-menetelmät, ajamalla validointinäytteitä ja laskemalla saatujen tulosten perusteella käyttökelpoinen mittausalue sekä virhelähteet eri aineryhmille.

Validointia varten määritettiin kaksi VOC-yhdisteiden standardisuoraa sekä kaksi standardisuoraa karboksyylihapoille ja fenoliyhdisteille, joiden sisältämät yhdisteet on esitetty liitteissä 1 ja 2. Pienipitoisessa standardisuorassa standardien pitoisuudet olivat 0,001 - 2 d ja suuripitoisessa standardisuorassa 0,005 - 5 d. Tarkemmat standardien pitoisuudet on esitetty liitteessä 3.

Standardien pitoisuuksien ilmaisussa d-merkinnät, kuten 0,001 d, ovat standardien pitoisuudesta johdettuja merkintöjä, joissa d viittaa yhdisteen tiheyteen (density) ja sen edessä oleva kerroin yhdisteen määrään. Esimerkiksi toluenin tiheys on 866,9 ng/μl, joten standardissa 0,001 d on toluenia  $0,001 \times 866,9 \text{ ng/putki} = 0,867 \text{ ng/putki}$  ja muita yhdisteitä tiheyserojen tarkkuudella sama määrä.

Validoinnin lisäksi oli tehtävä laaduntarkkailua, jota varten ajettiin 100, 200 ja 500 ng näytteet kaupallisesta kontrollinäytteestä (valmistaja Dr. Ehrenstorfer), jonka sisältämät

yhdisteet on esitetty liitteessä 4. Lisäksi tehtiin itse 0,2 d ja 1 d kontrollinäytteitä, joiden sisältämät yhdisteet on esitetty liitteessä 5.

Laaduntarkkailua varten ajettiin myös metanolinäytteitä, sillä valmistetut näytteet laimennettiin metanoliin, joten siinä olevat mahdolliset epäpuhtaudet tulee havaita. Kaikki valmistetut näytteet ajettiin massaselektiivisellä detektorilla varustetulla kaasukromatografilla. Ajon tulokset käsiteltiin, minkä jälkeen pystyttiin määrittämään validoitavat parametrit.

## **10 Käytetyt välineet, reagenssit ja laitteet**

### **10.1 Välineet**

Liuokset valmistettiin 2 - 25 ml mittapulloihin riippuen liuosten pitoisuuksista. Standardiliuokset valmistettiin käyttäen 0,5 - 2,5 ml täyspipettejä ja kontrolliliuokset käyttäen 5 - 25 µl ruiskuja. Mittapullot ravisteltiin koeputkiravistelijalla, IKA L002050 MS 2.

Näytteet syötettiin Tenax TA:lla täytettyihin Perkin-Elmer-termodesorptioputkiin (Tenax TA 225 - 275 mg, 35/60 tai 60/80 mesh). Apuna käytettiin 5 µl:n ruiskua ja Markesin kalibroitiliuosten syöttölaitetta (osanumero C-CSLR), jossa ruiskutettu liuos kulki heliumkaasun (AGA 5.0) mukana adsorptioputkiin. Heliumvirran mittaamiseen käytettiin Agilentin AM1000 virtausmittaria

### **10.2 Reagenssit**

VOC-standardisuorien määrittämiseen käytettiin kuutta eri VOC-kantaliuosta, jotka sisälsivät tutkittavat 82 yhdistettä. Ne on esitetty liitteessä 1. VOC-standardien puhtaus oli vähintään 97 - 99 %. Väkevimmän VOC-standardin laimentamiseen käytettiin valmiiksi metanoliin laimennettua 2 d naftaleenikantaliuosta, jotta saatiin naftaleeni mukaan validointiin. Pienempi pitoisuuksiset VOC-standardit laimennettiin metanolilla (Merck 106009), jonka puhtaus oli vähintään 99,8 %. Happo- ja fenolistandardisuorien

tekoon käytettiin valmista happokantaliuosta, joka sisälsi tutkittavat 11 yhdistettä, jotka on esitetty liitteessä 2. Pienempipitoisuuksiset happo- ja fenolistandardit laimettiin myös metanolilla.

Laaduntarkkailunäytteenä käytettiin VOC-Mix 228 Gm-liuosta (valmistaja Dr. Ehrenstorfer), joka sisälsi 10 yhdistettä, jotka on esitetty liitteessä 4, 100 ng/1 µl.

Omat kontrollinäytteet valmistettiin 17:sta eri yhdisteestä, jotka on esitetty liitteessä 5, ottamalla jokaista 1 µl.

### **10.3 Kaasukromatografi-massaselektiivinen termodesorptiolaitteisto**

Käytetty laitteisto oli automaattisella näytteensyöttäjällä varustettu termodesorptiolaitteisto yhdistettynä kaasukromatografiin ja massaselektiiviseen ilmaisimeen (ATD/GC-MS).

Termodesorptiolaite oli PerkinElmer TurboMatrix 650 ATD, jonka uunin lämpötila oli 270 °C. Desorptiovirta laitteessa oli 20 ml/min ja desorptioaika 8 min. Laitteen kylmäloukku oli pakattu Tenax TA:lla (raekoko 60/80 mesh), ja sen alalämpötila oli -30 °C, ylälämpötila 280 °C ja desorptioaika 2 min. Laitteen siirtolinjan lämpötila oli 220 °C. Termodesorptiolaitteessa oli 50-paikkainen automaattinen näytteensyöttäjä termodesorptioputkille.

Kaasukromatografi oli Hewlett-Packard HP 6890, jossa oli kvartsilasista valmistettu pooliton HP-1MS-kapillaarikolonne. Kolonnin pituus oli 25 m, sisähalkaisija 0,2 mm ja stationäärifaasin paksuus 0,33 µm. Kaasukromatografian lämpötilaohjelma oli 40 °C:ssa 5 minuuttia, jonka jälkeen se nousi 10 °C/min, kunnes se nousi 220 °C:seen, jossa se oli 7 min. Kantokaasuna toimi helium (0,5 ml/min).

Kaasukromatografiin oli yhdistetty massaselektiivinen detektori HP 5973, jossa käytettiin elektronipommitus-ionisaatiota. Käytettiin scan-ajoa ja massalukualue oli 35 – 400 amu.

Työasemana toimi Windows XP -pohjainen tietokone, jossa oli MS ChemStation -ohjelma sekä Wiley- ja NIST-massaspektritietokannat. Lisäksi tietokoneessa oli rakennekaavatiedosto, Turbo Matrix ATD/TD Remote Control Software ja tulostin.

## **11 Esi- ja ajovalmistelut, ajaminen sekä mittaustulokset**

### **11.1 Standardien syöttö adsorptioputkiin**

Liuoksia syötettiin 1-5 µl syöttölaitteeseen, riippuen liuoksista ja niiden pitoisuuksista. Näytteet kulkeutuivat adsorbenttiputkiin heliumvirran avulla, jonka virtaus oli n. 100 ml/min ja syöttöaika 2,5 min.

Ruiskun neula työnnettiin varovasti septumista sisään putken verkolle asti, minkä jälkeen heliumvirtaus avattiin ja liuos ruiskutettiin painamalla ruiskun mäntä sisään. Injektion jälkeen aloitettiin ajanotto ja ruisku poistettiin laitteesta. Lopuksi heliumvirta suljettiin ja putki poistettiin syöttölaitteesta.

### **11.2 Sekvenssilistat ja ajo-ohjelmat**

Ennen näytteiden ajoa oli tehtävä sekvenssilistat kaasukromatografille ja massaspektrometrille ChemStationiin. Sekvenssilistoihin merkittiin ajettavat näytteet ajojärjestyksessä sekä niille valitut ajo-ohjelmat. Näytteet ajettiin joko VOC- tai VOCSPPLIT3-ajohjelmilla.

VOC- eli yksinkertainen split ajo-ohjelma on normaaleihin sisäilmanäytteisiin suunniteltu ohjelma. Ohjelmassa näytteen splittaus tapahtuu kylmäloukun jälkeen, jolloin näytteestä menee 0,5 ml/min kolonniin ja 20 ml/min menee ohi kolonnista.

VOCSPPLIT3- eli kaksoissplit-ajo-ohjelma on teollisen työympäristön ilmanäytteisiin suunniteltu ohjelma, jossa on kaksinkertainen splittaus. Ensimmäinen splittaus tapahtuu ennen kylmäloukkua, jolloin näytettä menee 20 ml/min kylmäloukkuun ja 60 ml/min

menee ohi. Kylmäloukun jälkeen tapahtuu sama splittaus, kuin VOC-ajo-ohjelmalla, eli 0,5 ml/min menee kolonniin ja 20 ml/min menee ohi.

Puhdistusajossa käytettiin HEATTRAP-ajo-ohjelmaa. Ohjelma huolehti siitä, ettei kolonnin epäpuhtauksia johdettu detektorille analysoitavaksi. Puhdistusajossa kaasukromatografian lämpötila nostettiin 200 °C:seen ja ajettiin yksi tyhjä putki kahteen kertaan.

### 11.3 Standardien ajo

Mikäli laitetta ei ollut käytetty yli kahteen vuorokauteen, suoritettiin ennen varsinaisten näytteiden ajoa puhdistusajo. Puhdistusajo puhdisti kylmäloukun ja kolonnin.

Näyteputket asetettiin näytteensyöttäjään polytetrafluorieteenitulpissa, putken urapää ylöspäin. Ensimmäiseksi laitettiin tyhjä putki eli nollaputki ja toiseksi adsorbenttia sisältävä putki, jossa ei kuitenkaan ollut mitään liuosta. Näiden jälkeen asetettiin standardisarjat, ajojärjestyksessä, pienimmästä pitoisuudesta suurimpaan. Sarjojen välissä ajettiin aina nollaputki, jottei edellisen sarjan näytettä jäisi kolonniin.

Ensimmäisenä sarjana ajettiin pienipitoiset VOC-standardinäytteet, jonka jälkeen pienipitoiset itse valmistetut ja kaupalliset (valmistaja Dr. Ehrenstorfer) kontrollinäytteet. Näiden jälkeen ajettiin suuripitoiset VOC-standardinäytteet, joiden jälkeen taas suuripitoiset itse valmistetut ja kaupalliset (valmistaja Dr. Ehrenstorfer) kontrollinäytteet. VOC-yhdisteiden toistokokeet oli ajettu jo aikaisemmin.

Seuraavaksi ajettiin pienipitoiset happo- ja fenolistandardit, joiden jälkeen taas suuripitoiset happo- ja fenolistandardit. Viimeisinä sarjoina ajettiin happo- ja fenoliyhdisteiden toistokokeet. Vastetta tarkkailtiin eri sarjojen välissä ajamalla yhteensä neljä 0,2 d VOC-standardinäytettä.

Yhden näytteen ajoon meni aikaa noin 50-60 minuuttia, riippuen huoneen lämpötilasta. Vuorokaudessa pystyttiin analysoimaan 24-29 näytettä. Kun kaikki näytteet oli saatu



ajettua, niin termodesorptiolaite asetettiin valmiustilaan ja kaasukromatografian uunin lämpötila 90 °C:seen.

#### **11.4 Mittaustulokset**

Ajon aikana tulostui kokonaisionikromatogrammi, taulukko ja kirjastohakuraportti. Kokonaisionikromatogrammissa oli pääosa piikeistä merkitty retentioajoin. Taulukossa näkyivät piikkien retentioajat, integrointityypit, korkeudet, pinta-alat ja suhteelliset osuudet kokonaispinta-alasta sekä kokonaispinta-ala.

Kirjastohakuraportissa oli kullekin piikille esitetty kolme kemiallisen yhdisteen nimiehdotusta massaspektritietokannoista. Ajon raaka-data ohjattiin tietokoneen levyasemalle, josta se haettiin myöhemmin Chems Station -ohjelmistoon.

#### **11.5 Tulosten käsittely**

Tulokset laskettiin Microsoft Excelillä, mutta ennen sitä tuloksia oli käsiteltävä MS Chems Station -ohjelmalla käyttäen sen Data Analysis -puolta. Yhdisteen tunnistamiseen käytettiin apuna tunnettuja retentioaikoja ja Wiley- ja Nist-kirjastoja. Kvantitointi tehtiin yhden yhdisteelle valitun tunnusomaisen ionin eli niin sanotun target-ionin mukaan.

Data Analysis -ohjelmaan oli luotava kalibroititaulukko niille menetelmille, joissa sitä ei vielä ollut. Kalibroititaulukon avulla ohjelma laski standardinäytteistä kalibrointisuoran. Kuvassa 5 on DataAnalysis-ohjelman taulukko, johon syötettiin yhdisteiden pitoisuudet ja niitä vastaavat vasteet.

Compound #9: Heksaani (Page 3)

Lvl ID	Conc	Response	Lvl ID	Conc	Response
1	33.020000	229386.120	11	13.210000	93180.360
2	66.030000	487292.600			
3	132.060000	951366.695			
5	660.300000	4987908.200			
10	6.600000	45497.320			
9	3.300000	22209.120			
6	1320.600000	10115369.034			
7	0.660000	3421.775			
8	1.320000	6584.362			

Area Correction Mass: 0.00      Correction Factor: 0.0000

Sum? Integration Parameter File

Tgt:  Browse...

Q1:   Browse...

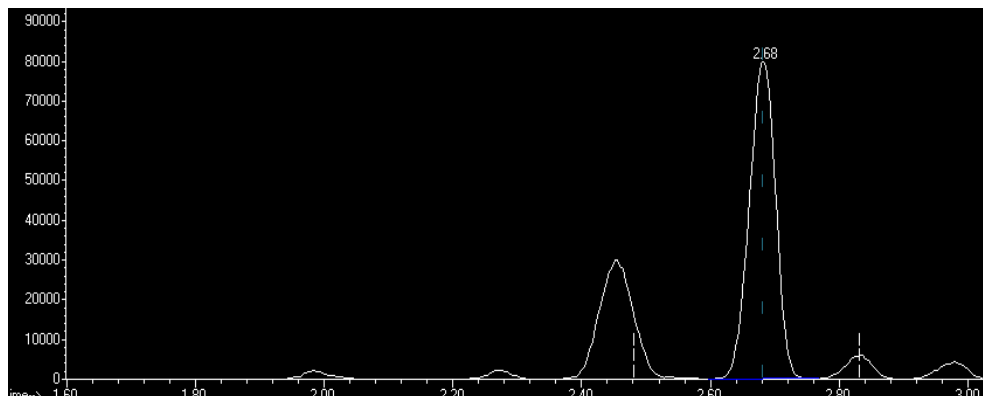
Q2:   Browse...

Q3:   Browse...

Prev Next Plot Page 1 Page 2 OK Cancel Help

Kuva 5. Data Analysis -ohjelman taulukko, jossa heksaanin pitoisuudet ja vasteet.

Yhdisteet integroitiin määrittämällä oikean piikin pinta-ala. Kuvassa 6 on esitetty heksaanin integrointioppiikki. Kalibrointi tapahtui piirtämällä origon kautta kulkeva käyrä koordinaatistoon. Koordinaatistossa vaaka-akselilla oli yhdisteen määrä nanogrammoina ja pystyakselilla kyseisen yhdisteen kohdeionin muodostaman piikin pinta-ala.



Kuva 6. Heksaanin integrointioppiikki.

## 12 Laadunvalvonta

### 12.1 Vasteen tarkkailu

Yhdisteen vastetta tarkkailtiin ajon aikana, jotta tulokset voitiin todeta luotettaviksi. Vasteen tarkkailu toteutettiin niin, että ensimmäiseksi ajettun 0,2 d VOC-standardin toluenin piikin pinta-alaa verrattiin seuraavaksi ajettujen 0,2 d VOC-standardien piikkien pinta-aloihin. Vasteentarkkailunäyte ajettiin aina jokaisen standardisuoran jälkeen.

Vasteet eivät saaneet poiketa ensimmäisestä standardista yli 12 %, muuten tulokset eivät olisi olleet luotettavia. Suurin poikkeama oli 7 %, eli tulokset voitiin todeta luotettaviksi ja niitä pystyttiin käyttämään. Taulukossa 1 on esitetty saadut tolueenin vasteet ja niiden poikkeamat prosentteina ensimmäisestä standardista.

*Taulukko 1. Tolueenin vasteen tarkastelu 0,2 d\* VOC-standardilla.*

Määrittely n	Tolueenin vaste	Poikkeama (%)
1	8 112 770	0
2	8 693 365	7
3	8 201 992	1
4	7 730 613	5

\**d* = tiheys (density).

## 12.2 Metanolinäyte

Metanolista valmistetut näytteet analysoitiin ja tarkistettiin, näkyisikö niissä piikkejä, jotka massaspektrometri tunnistaisi tutkittaviksi yhdisteiksi. Piikkien ilmeneminen kertoi putkien ja laimentamiseen käytetyn liuottimen epäpuhtauksista, jotka täytyi vähentää ajetuista näytteistä ennen tulosten analysointia.

## 12.3 Kontrollinäyte

Itse tehtyjen kontrollinäytteiden, jotka ajettiin yksinkertaisella splitillä, oli täytettävä niille asetetut raja-arvot, jotta tulokset voitaisiin ilmoittaa kvantitatiivisina. 0,05 d:n kontrollinäytteistä sykloheksanoni ja 0,2 d:n kontrollinäytteistä 2-pentyyliifuraani ylittivät hälytysrajat. Tetrakloorieteeni ylitti molemmissa pitoisuuksissa toimenpiderajan. Ehrenstorferissa tetrakloorieteeni käyttäytyi kuitenkin parhaiten, joten luultavasti kontrollinäytteen valmistuksessa on sattunut virhe.

Taulukossa 2 on esitetty 0,05 d ja 0,2 d kontrollinäytteiden poikkeamat (%) oikeasta pitoisuudesta sekä hälytys- ja toimenpiderajat. Tarkat mitatut arvot, oikeat pitoisuudet ja suhteelliset hajonnat, joiden avulla hälytys- ja toimenpiderajat on saatu, on esitetty liit-

teessä 6. Hälytysraja on kaksi kertaa suhteellinen hajonta ja toimenpideraja kolme kertaa suhteellinen hajonta.

*Taulukko 2. Yksinkertaisella splitillä ajettujen 0,05 d\* ja 0,2 d kontrollinäytteiden poikkeamat sekä hälytys- ja toimenpiderajat.*

Yhdiste	Poikkeama 0,05 d (%)	Poikkeama 0,2 d (%)	Hälytysraja (%)	Toimenpideraja (%)
Heksaani	6	11	28	42
1,1,1-trikloorietaani	12	19	26	39
1-Butanoli	9	17	28	42
Bentseeni	4	11	20	30
Tolueneeni	8	5	14	21
Heksanaali	21	7	34	51
Tetrakloorieteeni	<b>28</b>	<b>30</b>	<b>14</b>	<b>21</b>
Butyyliasetaatti	10	12	18	27
Sykloheksanoni	<b>22</b>	14	<b>16</b>	24
2-butoksietanoli	16	21	36	54
2-pentyylifuraani	24	<b>34</b>	<b>28</b>	42
1,2,3-trimetyylibentseeni	9	3	22	33
Limoneeni	9	2	20	30
Dekanaali	20	14	60	90
TXIB	1	22	66	99
Heksadekaani	9	5	54	81

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

Kontrollinäytteet ajettiin myös kaksoissplitillä. Näiden mittaustulosten ja aiempien tietojen perustella määritettiin valvontakortteihin tälle ajo-ohjelmalle omat hälytys- ja toimenpiderajat. Taulukossa 3 on esitetty 0,2 d ja 1 d kontrollinäytteiden poikkeamat (%) oikeasta pitoisuudesta sekä määritetyt hälytys- ja toimenpiderajat. Tarkat mitatut arvot, oikeat pitoisuudet ja suhteelliset hajonnat, joiden avulla on saatu hälytys- ja toimenpiderajat, on esitetty liitteessä 7.

Taulukko 3. Kaksoissplitillä ajettujen 0,2 d\* ja 1 d kontrollinäytteiden poikkeamat sekä uudet hälytys- ja toimenpiderajat.

Yhdiste	Poikkeama 0,2 d (%)	Poikkeama 1 d (%)	Hälytysraja (%)	Toimenpideraja (%)
Heksaani	17	8	30	45
1,1,1-trikloorietaani	12	0	30	45
1-butanoli	8	17	30	45
Bentseeni	9	7	30	45
Tolueeni	2	3	24	36
Heksanaali	23	18	40	60
Tetrakloorieteeni	15	25	30	45
Butyyliasetaatti	12	9	30	45
Sykloheksanoni	10	15	30	45
2-butoksietanoli	30	16	40	60
2-pentyylifuraani	8	10	30	45
1,2,3-trimetyylibentseeni	8	13	30	45
Limoneeni	4	3	30	45
Dekanaali	2	2	40	60
TXIB	27	23	40	60
Heksadekaani	18	3	40	60

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

### 13 VOC-yhdisteiden kokonaispitoisuus

VOC-yhdisteiden kokonaispitoisuus eli TVOC laskettiin muuntamalla n-heksaanin ja n-heksadekaaniin retentioaikojen välillä eluoituvien kromatografisten piikkien pinta-alat tolueeniekvivalentiksi.

Valittiin kaksi näytettä, 0,1 d ja 0,02 d, joiden tolueenipitoisuudet (ng/näyte) jaettiin näytteiden vasteilla. Näyte-vastesuhteesta laskettiin keskiarvo, joka oli  $1,09 \times 10^{-4}$ . Tarkemmat tolueenipitoisuudet, vasteet ja näyte-vastesuhteet on esitetty liitteessä 8.

TVOCin määrittämisrajan laskentaan käytetyt pitoisuudet saatiin 0-putkien toistokokeista. Niistä saadut tolueenin vasteet jaettiin edellä lasketulla keskiarvolla, jolloin saatiin TVOC-pitoisuudet. TVOC-pitoisuudet vaihtelivat välillä 12,3 - 20,6 ng/näyte, ja ne on esitetty tarkemmin taulukossa 4.

*Taulukko 4. Nollanäytteiden TVOC-pitoisuudet.*

Määrittys n	Vaste	TVOC (ng/näyte)
1	182 556	19,9
2	188 414	<b>20,6</b>
3	124 957	13,7
4	112 703	<b>12,3</b>
5	165 563	18,1
6	155 363	17,0

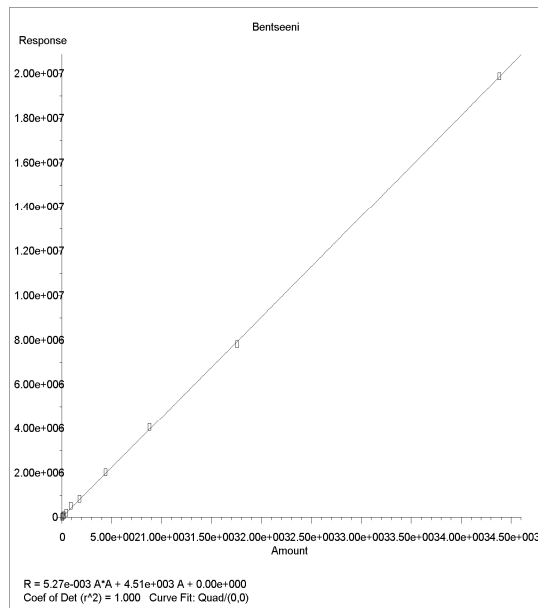
## **14 Menetelmän validointi**

### **14.1 Lineaarisuusalue**

Lineaarisuusalue todettiin VOC- sekä happo- ja fenolistandardien avulla. Piikin antama vaste oli suoraan verrannollinen näytteen pitoisuuteen. Lineaarisuutta tutkittiin aine-ryhmittäin, joiden jaottelu on esitetty liitteissä 1 ja 2.

#### **VOC-yhdisteiden lineaarisuus:**

VOC-yhdisteistä alifaattiset ja alisykliset hiilivedyt, aromaattiset hiilivedyt, aldehydit, ketonit ja halogeeniyhdisteet todettiin lineaarisesti käyttäytyviksi koko mittausalueella. Koko alueella lineaarisesti käyttäytyvistä yhdisteistä, bentseenin kalibrintisuora on esitetty kuvassa 7.

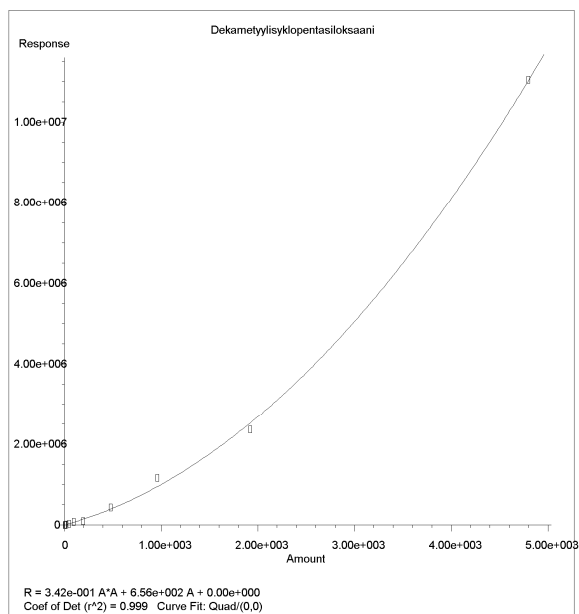


Kuva 7. Bentseenin kalibrointisuora

Terpeneistä ja niiden johdannaisista sekä yksiarvoisista alkoholeista lähes kaikki käyttäytyivät lineaarisesti koko mittausalueella. Mitä poolisempi yhdiste oli, sitä epälineaarisemmin se käyttäytyi. Tämä johtui käytetystä poolittomasta kolonnista.

Esterit ja laktonit -ryhmästä etyyliasetaatti, butyyliasetaatti sekä 2-etyyliheksyyliakrylaatti käyttäytyivät lineaarisesti koko mittausalueella. Muut tähän aineryhmään kuuluvat yhdisteet käyttäytyivät taas epälineaarisesti koko mittausalueella.

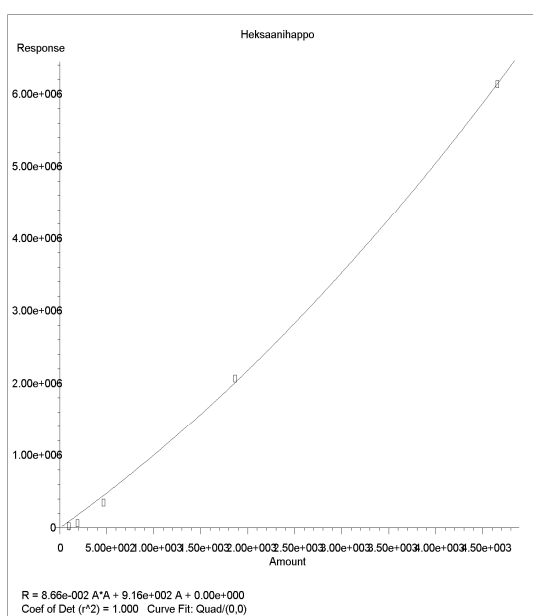
Moniarvoiset alkoholit, typpiyhdisteet, piiyhdisteet, eetterit sekä alkoholi- ja fenolieetterit antoivat epälineaarisen vasteen koko mittausalueella. Epälineaarisesti käyttäytyivistä yhdisteistä on esitetty dekametyylisyklopentasiloksaanin kalibrointikäyrä kuvassa 8.



Kuva 8. Dekametyylisyklopentasiloksaanin kalibrointikäyrä.

## Happo- ja fenoliyhdisteiden lineaarisuus

Fenoliyhdisteet käyttäytyivät koko mittausalueella lineaarisesti. Karboksyylihapot taas käyttäytyivät epälineaarisesti pienissä pitoisuuksissa ja suuremmissa pitoisuuksissa lineaarisesti. Karboksyylihapoista on esitetty heksaanihapon kalibrointikäyrä kuvassa 9.



Kuva 9. Heksaanihapon kalibrointikäyrä.



## 14.2 Mittausalue

Mittausalue määritettiin sen mukaan, millä alueella voitiin todeta tulokset luotettaviksi. VOC-analyysin mittausalue oli alun perin ollut 5 - 1000 ng/näyte, ja nyt mittausaluetta saatiin laajennettua kaksoissplit-menetelmällä 5000 ng/näyte asti. Kaksoissplit-menetelmän mittausalueeksi todettiin 20 - 5000 ng/näyte, lukuun ottamatta karboksyylihappoja.

## 14.3 Toteamis- ja määritysrajat

Toteamis- ja määritysrajat haluttiin määrittää VOC- sekä happo- ja fenoliyhdisteille. Rajojen laskemiseen käytettiin lähellä määritysrajaa olevia 0,02 d VOC- sekä happo- ja fenolistandardien toistokokeita, joita molempia oli kuusi. Myös TVOC:lle laskettiin määritys- ja toteamisrajat, mutta se tehtiin nollaputkien toistokokeiden perusteella, jotka oli ajettu jo aikaisemmin.

Toteamis- ja määritysrajojen määrittämistä ei voitu tehdä perinteisellä menetelmällä, kulmakertoimien avulla, sillä kaikki yhdisteet eivät käyttäytyneet koko mittausalueella lineaarisesti. VOC- sekä happo- ja fenoliyhdisteille toteamisrajat saatiin, kun kerrottiin toistokokeiden hajonta kolmella, ja määritysrajat saatiin, kun kerrottiin toistokokeiden hajonnat viidellä. Suhteelliset hajonnat, joiden perusteella toteamis- ja määritysrajat määritettiin, on esitetty liitteissä 9 ja 11.

### **Toteamis- ja määritysrajat VOC-yhdisteille**

Toteamis- ja määritysrajat laskettiin 17:lle eri VOC-yhdisteelle, joita esiintyi standardiliuoksessa. VOC-yhdisteillä toteamisrajat vaihtelivat yhdistekohtaisesti välillä 1,3 - 19,2 ng/näyte ja määritysrajat välillä 2,2 - 31,9 ng/näyte. Matalin toteamis- ja määritysraja oli limoneenilla ja korkein TXIB:llä. Tarkemmat toteamis- ja määritysrajat on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Toteamis- ja määrittysrajat 0,02 d:n\* standardin VOC-yhdisteille.

Yhdiste	Toteamisraja (ng/näyte)	Määrittysraja (ng/näyte)
Heksaani	1,8	3,0
1,1,1-trikloorietaani	6,4	10,6
1-butanoli	2,6	4,3
Bentseeni	2,1	3,5
Tolueeni	1,8	3,1
Heksanaali	4,4	7,3
Tetrakloorieteeni	3,9	6,5
Butyyliasetaatti	4,8	8,0
Sykloheksanoni	3,3	5,6
2-butoksietanoli	15,8	26,3
2-pentyylifuraani	3,1	5,1
1-metyyli-2-pyrrolidioni	3,1	5,1
1,2,3-trimetyylibentseeni	2,5	4,2
Limoneeni	<b>1,3</b>	<b>2,2</b>
Dekanaali	11,7	19,5
TXIB	<b>19,2</b>	<b>31,9</b>
Heksadekaani	9,2	15,3

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

### Toteamis- ja määrittysrajat happo- ja fenoliyhdisteille

Toteamis- ja määrittysrajat oli tarkoitus määrittää neljälle eri happo- ja fenoliyhdisteelle, joita esiintyi standardiliuoksessa. Karboksyylihappojen toteamis- ja määrittysrajoja ei voitu kuitenkaan määrittää 0,02 d:n standardeille, sillä niiden toteamis- ja määrittysrajat menevät yli tämän pitoisuuden.

Happo- ja fenoliyhdisteistä määritettiin toteamis- ja määrittysrajat ainoastaan kahdelle yhdisteelle, fenolille ja m- ja p-kresolille. Fenolilla oli alhaisempi toteamis- ja määrittysraja kuin m- ja p-kresolilla. Tarkemmat toteamis- ja määrittysrajat on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Toteamis- ja määrittysrajat 0,02 d:n\* standardin happo- ja fenoliyhdisteille.

Yhdiste	Toteamisraja (ng/näyte)	Määrittysraja (ng/näyte)
Fenoli	3,9	6,5
m- ja p-kresoli	8,1	13,6

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

### **Toteamis- ja määrittärajat TVOC:lle**

Toteamis- ja määrittärajat TVOC:lle saatiin laskemalla TVOC-yhdisteiden keskiarvo ja niiden hajonta. Toteamisraja saatiin lisäämällä keskiarvoon hajonta kerrottuna kolmella ja määrittäraja saatiin lisäämällä keskiarvoon hajonta kerrottuna viidellä. Saadut toteamis- ja määrittärajat TVOC:lle on esitetty taulukossa 7.

*Taulukko 7. Toteamis- ja määrittärajat TVOC:lle.*

	<b>Toteamisraja (ng/näyte)</b>	<b>Määrittäraja (ng/näyte)</b>
TVOC	26,9	33,6

### **14.4 Sarjojen sisäinen toistettavuus**

Työssä tarkkailtiin sarjojen sisäistä toistettavuutta. Sarjojen välistä toistettavuutta on suunniteltu tarkkailtavaksi vasta myöhemmin. Toistettavuus saatiin 0,02 d ja 1 d:n standardien toistokokeiden perusteella VOC- sekä happo- ja fenoliyhdisteille. Toistokokeista laskettiin keskihajonta, keskiarvo sekä suhteellinen keskihajonta (RSD). Tarkemmat tulokset ja laskut on esitetty liitteissä 9 - 12.

#### **Toistettavuus VOC-yhdisteille**

Paras toistettavuus 0,02 d:n standardin VOC-yhdisteistä oli tolueenilla ja limoneenilla. Huonoin toistettavuus oli TXIB:lla. Taulukossa 8 on esitetty yhdistekohtaiset keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat 0,02 d VOC-yhdisteille.

Taulukko 8. Hajonnat ja suhteelliset keskihajonnat 0,02 d:n\* standardin VOC-yhdisteille.

Yhdiste	Hajonta	Suhteellinen hajonta (%)
Heksaani	0,6	5
1,1,1-trikloorietaani	2,1	9
1-butanoli	0,9	5
Bentseeni	0,7	4
Tolueeni	0,6	<b>3</b>
Heksanaali	1,5	8
Tetrakloorieteeni	1,3	4
Butyyliasetaatti	1,6	9
Sykloheksanoni	1,1	5
2-butoksietanoli	5,3	22
2-pentyylifuraani	1,0	5
1-metyyli-2-pyrrolidioni	1,0	5
1,2,3-trimetyylibentseeni	0,9	5
Limoneeni	0,4	<b>3</b>
Dekanaali	3,9	16
TXIB	6,4	<b>59</b>
Heksadekaani	3,1	32

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

Paras toistettavuus 1 d:n standardin VOC-yhdisteistä oli butyyliasetaatilla, sykloheksanonilla ja 2-pentyylifuraanilla. Huonoin toistettavuus oli TXIB:llä. Taulukossa 9 on esitetty yhdistekohtaiset keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat 1 d VOC-yhdisteille.

Taulukko 9. Hajonnat ja suhteelliset keskihajonnat 1 d:n\* standardin VOC-yhdisteille.

Yhdiste	Hajonta	Suhteellinen hajonta (%)
Heksaani	10,6	2
1,1,1-trikloorietaani	68,0	6
1-butanoli	16,5	2
Bentseeni	14,2	2
Tolueeni	15,6	2
Heksanaali	16,0	4
Tetrakloorieteeni	29,8	2
Butyyliasetaatti	5,1	<b>1</b>
Sykloheksanoni	4,7	<b>1</b>
2-butoksietanoli	10,5	3
2-pentyylifuraani	6,7	<b>1</b>
1-metyyli-2-pyrrolidioni	5,5	2
1,2,3-trimetyylibentseeni	16,4	2
Limoneeni	35,0	4
Dekanaali	15,0	5
TXIB	87,5	<b>8</b>
Heksadekaani	62,4	7

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

### Toistettavuus happo- ja fenoliyhdisteille

Toistettavuus oli tarkoitus määrittää neljälle eri happo- ja fenoliyhdisteelle, joita esiintyi standardiliuoksessa. Karboksyylihappojen toistettavuutta ei voitu kuitenkaan määrittää 0,02 d:n standardeille, sillä niiden toteamisrajat menevät alle tämän pitoisuuden.

0,02 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteistä fenolilla oli parempi toistettavuus kuin m- ja p-kresolilla. Taulukossa 10 on esitetty yhdistekohtaiset keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat 0,02 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteille.

Taulukko 10. Hajonnat ja suhteelliset keskihajonnat 0,02 d:n\* standardin happo- ja fenoliyhdisteille.

Yhdiste	Hajonta	Suhteellinen hajonta (%)
Fenoli	1,3	9
m- ja p-kresoli	2,7	11

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

1 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteistä fenolilla ja m- ja p-kresolilla oli paremmat toistettavuudet kuin heksaani- ja butaanihapoilla. Taulukossa 11 on esitetty yhdistekoh-  
taiset keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat 1 d:n standardin happo- ja fenoliyh-  
disteille.

*Taulukko 11. Hajonnat ja suhteelliset keskihajonnat 1 d:n\* standardin happo- ja fenoliyhdisteille.*

Yhdiste	Hajonta	Suhteellinen hajonta (%)
Fenoli	61,8	6
m- ja p-kresoli	130,2	6
Heksaanihappo	71,7	9
Butaanihappo	80,4	9

\*  $d = tiheys$  (density)

## 14.5 Uusittavuus

Uusittavuutta tullaan arvioimaan vasta myöhempien ajojen yhteydessä, kun menetelmä otetaan varsinaisesti käyttöön. Uusittavuuden arviointiin voidaan käyttää ensimmäisiksi tuloksiksi tässä työssä saatuja arvoja.

## 14.6 Oikeellisuus

Oikeellisuutta arvioitiin kaupallisen kontrolliliuoksen (valmistaja Dr. Ehrenstorfer) avulla, joka sisälsi 100 ng/1 $\mu$ l tiettyjä yhdisteitä. Saaduissa tuloksissa on kuitenkin epävarmuutta, sillä pullo, jossa liuos oli, oli otettu käyttöön puoli vuotta aiemmin, joten aineiden pitoisuuksiin on voinut tulla muutoksia.

1  $\mu$ l:n kaupallisessa kontrollinäytteessä, joka ajettiin yksinkertaisella splitillä, toluenin ja limoneenin pitoisuudet olivat lähimpänä oikeana pidettyä 100 ng:aa. Eniten poikkeamaa oli 1,2,3-trimetyylibentseenillä, 1,1,1-trikloorietaanilla ja 1-butanolilla. Taulukossa 13 on esitetty 1  $\mu$ l:n kontrollinäytteessä mitatut pitoisuudet ja poikkeamat oikeana pidetystä arvosta.

*Taulukko 13. 1 $\mu$ l:n kaupallisen kontrollinäytteen (valmistaja Dr. Ehrenstorfer) pitoisuus ja poikkeama 100 ng:sta.*

Yhdiste	Pitoisuus (ng/näyte)	Poikkeama %
Heksaani	112,4	12
1,1,1-trikloorietaani	122,4	<b>22</b>
1-butanoli	122,8	<b>23</b>
Bentseeni	107,0	7
Tolueeni	101,5	<b>1</b>
Tetrakloorieteeni	94,5	6
Butyyliasetaatti	102,3	2
1,2,3-trimetyylibentseeni	131,0	<b>31</b>
Limoneeni	99,1	<b>1</b>
Heksadekaani	87,5	13

2  $\mu$ l:n kaupallisessa kontrollinäytteessä, joka ajettiin yksinkertaisella splitillä, tolueenin ja limoneenin pitoisuudet olivat lähimpänä oikeana pidettyä 200 ng:aa. Eniten poikkeamaa oli 1,2,3-trimetyylibentseenillä, 1,1,1-trikloorietaanilla ja 1-butanolilla. Taulukossa 14 on esitetty 2  $\mu$ l:n kontrollinäytteissä mitatut pitoisuudet ja poikkeamat oikeana pidetystä arvosta.

*Taulukko 14. 2 $\mu$ l:n kaupallisen kontrollinäytteen (valmistaja Dr. Ehrenstorfer) pitoisuus ja poikkeamat 200 ng:sta.*

Yhdiste	Pitoisuus (ng/näyte)	Poikkeama (%)
Heksaani	227,0	13
1,1,1-trikloorietaani	246,3	<b>23</b>
1-butanoli	246,1	<b>23</b>
Bentseeni	222,5	11
Tolueeni	196,7	<b>2</b>
Tetrakloorieteeni	161,1	19
Butyyliasetaatti	188,2	6
1,2,3-trimetyylibentseeni	243,1	<b>22</b>
Limoneeni	203,8	<b>2</b>
Heksadekaani	194,7	3

2  $\mu$ l:n kaupallisessa kontrollinäytteessä, joka ajettiin kaksoissplitillä, tetrakloorieteenin ja butyyliasetaatin pitoisuudet olivat lähimpänä oikeana pidettyä 200 ng:aa. Eniten poikkeamaa oli 1,2,3-trimetyylibentseenillä, 1,1,1-trikloorietaanilla ja 1-butanolilla. Taulukossa 15 on esitetty 2  $\mu$ l:n kontrollinäytteissä mitatut pitoisuudet ja poikkeamat oikeana pidetystä arvosta.

*Taulukko 15. 2 µl:n kaupallisen kontrollinäytteen (valmistaja Dr. Ehrenstorfer), joka on ajettu kaksoissplitillä, pitoisuus ja poikkeamat 200 ng:sta.*

Yhdiste	Pitoisuus (ng/näyte)	Poikkeama (%)
Heksaani	232,9	16
1,1,1-trikloorietaani	262,7	<b>31</b>
1-butanoli	246,9	<b>23</b>
Bentseeni	226,3	13
Tolueeni	214,3	7
Tetrakloorieteeni	202,8	<b>1</b>
Butyyliasetaatti	201,5	<b>1</b>
1,2,3-trimetyylibentseeni	245,3	<b>23</b>
Limoneeni	195,8	2
Heksadekaani	207,2	4

5 µl:n kaupallisessa kontrollinäytteessä, joka ajettiin kaksoissplitillä, tetrakloorieteenin pitoisuus oli lähimpänä oikeana pidettyä 500 ng:aa. Eniten poikkeamaa oli 1,2,3-trimetyylibentseenillä, 1,1,1-trikloorietaanilla ja 1-butanolilla. Taulukossa 16 on esitetty 5 µl:n kontrollinäytteissä mitatut pitoisuudet ja poikkeamat oikeana pidetystä arvosta.

*Taulukko 16. 5µl:n kaupallisen kontrollinäytteen (valmistaja Dr. Ehrenstorfer), joka on ajettu kaksoissplitillä, pitoisuus ja poikkeama 500 ng:sta.*

Yhdiste	Pitoisuus (ng/näyte)	Poikkeama (%)
Heksaani	577,4	15
1,1,1-trikloorietaani	613,6	<b>23</b>
1-butanoli	691,5	<b>38</b>
Bentseeni	599,8	20
Tolueeni	556,9	11
Tetrakloorieteeni	486,2	<b>3</b>
Butyyliasetaatti	559,7	12
1,2,3-trimetyylibentseeni	628,9	<b>26</b>
Limoneeni	563,1	13
Heksadekaani	529,0	6

## 14.7 Selektiivisyys ja spesifisyys

Selektiivisyys ja spesifisyys voidaan todeta massaspektrin ja retentioajan avulla. VOC-yhdisteillä on spesifinen massaspektri, joten ne voidaan luotettavasti tunnistaa GC-MS:llä. Menetelmä oli jo valmiiksi akkreditoitu, eli spesifisyys ja selektiivisyys oli tarkistettu jo aikaisemmin.



## 14.8 Mittausepävarmuus

Kokonaismittausepävarmuuden määrittämiseen käytettiin sarjojen sisäistä toistettavuutta, kertoimien hajontoja, kontrolliliuosten (valmistaja Dr. Ehrenstorfer) poikkeamia ja pumppujen mittausepävarmuutta. Kokonaismittausepävarmuudet laskettiin kaikille 17:ta VOC-yhdisteelle sekä neljälle happo- ja fenoliyhdisteelle yhdiste- ja pitoisuuskoh-  
taisesti. Saadut tulokset tällä menetelmällä olivat suuria. Myöhemmin mittausepävarmuuden määrittämiseen tullaan kuitenkin käyttämään sarjojen välistä toistettavuutta, jota ei nyt ollut saatavilla, sekä jättämään kertoimien hajonnat sekä kontrolliliuosten poikkeamat pois.

Pumpun aiheuttama virhe laskettiin kaavalla 9:

$$CV_{\text{pumppu}} = 5 / \sqrt{3} = \mathbf{2,89 \%}.$$

Kokonaismittausepävarmuus laskettiin kaavalla 10 ja laajennettu mittausepävarmuus kaavalla 11. Liitteessä 13 on esitetty tulokset, joiden avulla kokonaismittausepävarmuudet sekä laajennetut kokonaismittausepävarmuudet on laskettu 0,02 d ja 1 d:n standardien VOC- sekä happo- ja fenoliyhdisteille.

### Mittausepävarmuus VOC-yhdisteille

0,02 d:n standardin VOC-yhdisteillä laajennettu mittausepävarmuus vaihteli lähinnä välillä 22 - 126 %. Suurin laajennettu mittausepävarmuus, 126 %, saatiin TXIB:lle ja sen suuruus johtui siitä, että oltiin lähellä yhdisteen määritysrajaa. 1 d:n standardin VOC-yhdisteillä laajennettu mittausepävarmuus vaihteli välillä 21 - 70 %. Molemmilla standardeilla tetrakloorieteenillä oli pienin mittausepävarmuus. Taulukossa 17 on esitetty VOC-yhdisteiden mittausepävarmuudet yhdistekohtaisesti.

Taulukko 17. Mittausepävarmuudet sekä laajennetut mittausepävarmuudet 0,02 d ja 1 d:n\* standardien VOC-yhdisteille.

Yhdiste	Mittausepävarmuus (%) 0,02 d	Mittausepävarmuus (%) 1 d	Laajennettu mittausepävarmuus (%) 0,02 d	Laajennettu mittausepävarmuus (%) 1 d
Heksaani	20	19	39	38
1,1,1-trikloorietaani	36	35	71	<b>70</b>
1-Butanoli	26	26	52	51
Bentseeni	16	15	32	31
Tolueeni	12	12	24	23
Heksanaali	16	14	31	29
Tetrakloorieteeni	11	11	<b>22</b>	<b>21</b>
Butyyliasettaatti	14	12	29	23
Sykloheksanoni	14	12	27	25
2-butoksietanoli	33	24	65	48
2-pentyylifuraani	17	16	33	32
1-metyyli-2-pyrrolidioni	24	24	48	48
1,2,3-trimetyylibentseeni	26	26	53	52
Limoneeni	13	14	27	28
Dekanaali	27	23	54	45
TXIB	63	22	<b>126</b>	44
Heksadekaani	40	25	79	50

\*  $d$  = tiheys (density)

### Mittausepävarmuus happo- ja fenoliyhdisteille

0,02 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteillä laajennettu mittausepävarmuus vaihteli välillä 9 - 24 %. 1 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteillä laajennettu mittausepävarmuus vaihteli taas välillä 14 - 22 %. Taulukossa 18 on esitetty happo- ja fenoliyhdisteiden mittausepävarmuudet yhdistekohtaisesti.

Taulukko 18. Mittausepävarmuudet sekä laajennetut mittausepävarmuudet 0,02 d ja 1 d:n\* standardien happo- ja fenoliyhdisteille.

Yhdiste	Mittausepävarmuus (%) 0,02 d	Mittausepävarmuus (%) 1 d	Laajennettu mittausepävarmuus (%) 0,02 d	Laajennettu mittausepävarmuus (%) 1 d
Fenoli	10	7	19	<b>14</b>
m- ja p-kresoli	12	8	<b>24</b>	17
Heksaanihappo	7	11	13	<b>22</b>
Butaanihappo	4	10	<b>9</b>	20

\*  $d$  = tiheys (density)

## 15 Kerroin

Teollisen työympäristön näytteille tarkoitetulla kaksoissplit-ajo-ohjelmalla ajetuista näytteistä haluttiin tutkia, voitiinko tulokset kertoa jollakin tietyllä luvulla, jotta saataisiin näytteen sisältämä oikea pitoisuus ennen splittausta. Mikäli näin olisi, voitaisiin analyysivaiheessa määrittää ainoastaan yksi standardisuora. Kertoimen selvittämiseksi laskennalliset saadut teoreettiset pitoisuudet jaettiin kaksoissplitillä saaduilla tuloksilla. Liitteissä 14 ja 15 on esitetty kaikille VOC- sekä happo- ja fenoliyhdisteille eri pitoisuuksissa saadut kertoimet, kertoimien keskiarvo, suurin ja pienin kerroin sekä hajonta ja suhteellinen hajonta.

### **Kerroin VOC-yhdisteille**

VOC-yhdisteille saatu kertoimien keskiarvo vaihteli yhdistekohtaisesti välillä 3,48 - 4,92, pienin arvo oli 2,44 ja suurin arvo 7,38. Suhteellinen hajonta vaihteli välillä 7 - 34 %. Suurimmat hajonnat olivat epälineaarisesti käyttäytyvillä yhdisteillä. Taulukossa 19 on esitetty yhdistekohtaisesti 17 tarkkailtavalle 0,02 - 5 d -standardien VOC-yhdisteille saadut kertoimien keskiarvot, pienin ja suurin kerroin sekä hajonta ja suhteellinen hajonta.

Taulukko 19. VOC-yhdisteiden kertoimet ja hajonnat yhdistekohtaisesti.

Yhdiste	Min	Max	Keskiarvo	Hajonta	Suhteellinen hajonta (%)
Heksaani	3,0	4,1	3,8	0,3	9
1,1,1-trikloorietaani	2,9	4,4	3,6	0,5	14
1-butanoli	3,1	4,3	3,9	0,4	10
Bentseeni	3,1	3,9	3,7	0,3	7
Tolueneeni	3,1	4,1	3,8	0,3	9
Heksanaali	3,2	4,6	4,1	0,5	13
Tetrakloorieteeni	3,0	4,2	3,8	0,4	10
Butyyliasettaatti	3,0	4,4	3,9	0,4	11
Sykloheksanoni	3,1	4,6	4,0	0,5	12
2-butoksietanoli	3,4	6,7	4,6	1,1	24
2-pentyylifuraani	3,3	5,1	4,3	0,7	16
1-metyyli-2-pyrrolidinoni	2,9	5,9	3,9	0,9	23
1,2,3-trimetyylibentseeni	3,1	4,7	4,0	0,5	12
Limoneeni	3,2	4,7	4,0	0,5	13
Dekanaali	4,0	6,6	4,7	1,0	22
TXIB	3,4	5,7	4,3	0,9	21
Heksadekaani	3,5	6,2	4,5	1,1	23

VOC-yhdisteiden kertoimien keskiarvo vaihteli pitoisuuskohtaisesti välillä 3,3 - 4,4. Pienin kerroin oli 2,4 ja suurin 7,4. Suhteellinen hajonta vaihteli välillä 5 - 20 %. Suurimmat hajonnat olivat pienipitoisilla standardeilla, jotka menivät lähelle määritysrajaa. Taulukossa 20 on esitetty kaikille määritetyille 0,02 - 5 d:n standardien VOC-yhdisteille lasketut kertoimien keskiarvot, pienin ja suurin kerroin sekä kertoimien hajonta.

Taulukko 20. VOC-yhdisteiden kertoimet pitoisuuskohtaisesti.

Pitoisuus (d)	Min	Max	Keskiarvo	Hajonta	Suhteellinen hajonta (%)
0,02	2,8	7,4	4,3	0,8	20
0,05	3,1	6,7	4,4	0,8	18
0,1	2,7	4,3	3,3	0,3	9
0,2	3,6	6,2	4,6	0,7	14
0,5	3,1	4,5	3,7	0,2	5
1	2,4	5,7	4,0	0,6	14
2	3,3	6,3	4,4	0,5	11
5	3,4	5,2	4,0	0,3	7

\*  $d$  = tiheys (density)

### Kerroin happo- ja fenolihdisteille

Happo- ja fenolihdisteille laskettu kertoimien keskiarvo vaihteli yhdistekohtaisesti välillä 3,0 - 4,8, pienin arvo oli 2,7 ja suurin arvo 7,6. Suhteellinen hajonta vaihteli välillä 4 – 36 %. Karboksyylihappojen kertoimella oli suurempi hajonta kuin fenolihdisteiden ja tolueenin kertoimilla. Taulukossa 21 on esitetty yhdistekohtaisesti neljälle 0,1 - 5 d happo- ja fenolihdisteille kertoimien keskiarvot, pienin ja suurin kerroin sekä hajonta ja suhteellinen hajonta.

Taulukko 21. Happo- ja fenolihdisteiden kertoimet ja hajonnat yhdistekohtaisesti.

Yhdiste	Min	Max	Keskiarvo	Hajonta	Suhteellinen hajonta (%)
Tolueeni	3,3	4,3	3,9	0,2	4
Butaanihappo	3,3	5,8	4,2	1,0	23
Heksaanihappo	3,3	7,6	4,7	1,7	36
m- ja p-kresoli	3,6	4,7	4,1	0,4	11

Happo- ja fenolihdisteiden kertoimien keskiarvo vaihteli pitoisuuskohtaisesti välillä 3,5 – 5,2. Suhteellinen hajonta vaihteli välillä 5 – 21 %. Suurimmat hajonnat olivat pienipitoisilla standardeilla, jotka menivät lähelle määritysrajaa. Taulukossa 22 on esitetty kaikille määritetyille 0,1- 5 d:n standardien happo- ja fenolihdisteille lasketut kertoimien keskiarvot, pienin ja suurin kerroin sekä hajonta ja suhteellinen hajonta.

Taulukko 22. Happo- ja fenolihdisteiden kertoimet ja hajonnat pitoisuuskohtaisesti.

Pitoisuus (d)	Min	Max	Keskiarvo	Hajonta	Suhteellinen hajonta (%)
0,1	4,2	7,6	5,2	1,1	21
0,2	3,2	5,1	4,2	0,5	12
0,5	3,0	4,0	3,5	0,3	9
2	2,7	4,2	3,9	0,6	14
5	3,2	3,9	3,8	0,2	5

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

## 16 Yhteenveto

### Validointitulokset

TVOCin määrittäminen laskettiin nollanäytteiden avulla, joissa VOC-yhdisteiden kokonaispitoisuudet vaihtelivat välillä 12,3 - 20,6 ng/näyte. TVOCien toteamisrajaksi saatiin 30 ng/näyte ja määrittämisrajaksi 35 ng/näyte.

VOC-analyysin mittausalue oli alun perin ollut 5 - 1000 ng/näyte, ja nyt mittausaluetta saatiin laajennettua kaksoissplit-menetelmällä 5000 ng/näyte asti. Kaksoissplit-menetelmän mittausalueeksi saatiin 20 - 5000 ng/näyte, lukuun ottamatta karboksyylihapoja. Esimerkiksi 5 litran teollisuuden näytteelle, lukuun ottamatta karboksyylihapoja, tämä uusi alue tarkoittaa 4 - 1000 µg/m<sup>3</sup>.

Mitä poolisempi tutkittava yhdiste oli, sitä epälinearisemmin sen vaste (piikin pinta-ala) käyttäytyi. Tämä johtui käytetystä poolittomasta kolonnista. Lineaarisesti koko mittausalueella käyttäytyivät hiilivedyt, aldehydit, ketonit ja halogeeniyhdisteet. Lisäksi terpeeneistä ja niiden johdannaisista sekä yksiarvoisista alkoholeista lähes kaikki käyttäytyivät lineaarisesti koko mittausalueella.

Epälineaarisesti koko mittausalueella käyttäytyivät moniarvoiset alkoholit, typpiyhdisteet, piiyhdisteet, eetterit sekä alkoholi- ja fenolieetterit. Lisäksi esterit ja laktonit -ryhmästä lähes kaikki yhdisteet käyttäytyivät epälineaarisesti koko mittausalueella. Karboksyylihapot käyttäytyivät epälineaarisesti pienissä (alle 500 ng/näyte) pitoisuuksissa ja suuremmissa pitoisuuksissa lineaarisesti.

Toteamis- ja määrittämisrajaa ei voitu laskea hapoille, sillä niiden toteamis- ja määrittämisrajat olivat suurempia kuin määrittämisrajan laskentaan käytettyjen standardien pitoisuudet (20 ng/näyte). VOC-yhdisteillä toteamisraja vaihteli yhdistekohtaisesti välillä 1,3 - 19,2 ng/näyte ja määrittämisraja välillä 2,2 - 31,9 ng/näyte. Alhaisin toteamis- ja määrittämisraja oli limoneenilla ja korkein TXIB:llä.

VOC-yhdisteillä toistettavuus oli huomattavasti parempi tehtäessä toistokokeita standardisuoran keskialueella (1 - 8 %) kuin oltaessa lähellä määritysrajaa (3 - 59 %).

TXIB:llä oli tutkituista yhdisteistä poikkeuksellisen huono toistettavuus (59 %) lähellä määritysrajaa. Toistettavuutta ei voitu laskea hapoille lähellä määritysrajaa. Standardisuoran keskialueella fenoliyhdisteillä oli parempi toistettavuus kuin karboksyylihapoilla.

Kaksoissplitillä, jolloin vain osa näytteestä ohjattiin kylmäloukkuun (1/4), ajetuille yhdisteille pystyttiin määrittämään kerroin eli analyysivaiheessa voidaan jatkossa välttyä uuden standardisuoran tekemiseltä suurempipitoisuuksisille VOC-näytteille. Määritetty kerroin vaihteli neljän molemmin puolin: 8:lla eri pitoisuusalueella kalibroitujen 82 yhdisteen kertoimien keskiarvo oli 4,1 ja keskihajonta 0,3. Kaksoissplitillä ajettaessa, yhdistekohtaisesti suurimmat hajonnat olivat epälineaarisesti käyttäytyvillä yhdisteillä. Pitoisuuskohtaisesti suurin hajonta todettiin oltaessa lähellä määritysrajaa.

### **Luotettavuus ja virhelähteet**

Yhdisteen vastetta tarkkailtiin ajon aikana tulosten luotettavuuden takaamiseksi. Suurin poikkeama ensimmäiseksi ajetun näytteen vasteesta oli 7 %, joka on pienempi kuin sallittu 12 %:n raja. Täten tulokset voitiin todeta käyttökelpoisiksi.

Laadunvarmistusta varten ajettiin kahta pitoisuudeltaan eri väkevyyistä kontrollinäytettä ja arvot pysyivät sallittujen rajojen sisällä. Kahden eri väkevyyisen kontrollinäytteen ajo näyttäisi riittävän myös jatkossa.

Oikeellisuutta tutkittaessa tuloksia ei voitu pitää täysin luotettavina, sillä systemaattisen virheen määrittämiseen käytetty varmennettu vertailuliuos oli otettu käyttöön puoli vuotta aiemmin, joten osa yhdisteistä on voinut haihtua ja osa taas reagoida. Eniten poikkeamaa oikeaksi oletetuista arvoista oli 1,2,3-trimetyylibentseenillä, 1,1,1-trikloorietaanilla ja 1-butanolilla.

Lasketut mittausepävarmuudet olivat melko suuria (standardisuoran keskialueella 21 - 70 %) ja suurimmat epävarmuudet todettiin, kun oltiin lähellä määritysrajaa. Kuitenkin jatkossa mittausepävarmuus oletettavasti pienenee, kun laskennassa voidaan käyttää sarjojen välistä toistettavuutta. Sarjojen välisen hajonnan ja ulkoisten vertailukierrosten sijasta tässä työssä mittausepävarmuuden laskentaan käytettiin kertoimien hajontoja sekä yllämainittujen varmennettujen vertailuliusten poikkeamia.

### **Menetelmän käyttökelpoisuus**

Kvantitatiivinen haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrittäminen teollisille VOC-näytteille voidaan saatujen tulosten perusteella todeta käyttökelpoiseksi. Laajennetun mittausalueen validointitulokset täyttivät vaaditut kriteerit. Tulosten laskentaa varten määritetty splitkerroin osoittautui riittävän yhteneväiseksi kaikille tutkituille 14 yhdisteryhmälle koko pitoisuusalueella. Tämän perusteella kaksoissplit-menetelmällä analysoitujen näytteiden laskentaan voidaan käyttää tässä työssä määritettyä kaikkien kertoimien keskiarvoa.

### **Jatkotutkimukset ja toimenpiteet**

Insinööriyössä tehtyjä mittauksia on jatkossa vielä joiltakin osin toistettava tulosten luotettavuuden varmentamiseksi. Esimerkiksi teollisen työympäristön ilmanäytteille tehtyjä kokeita on hyvä toistaa, jotta kertoimen luotettavuudesta voitaisiin varmistua. Lisäksi karboksyylihappojen määrittämisrajaa on vielä tutkittava pienemmissä pitoisuuksissa, joissa ei nyt valmistettu standardeja.

Mikäli teollisen työympäristön ilmanäytteille kehitetyn analyysimenetelmän luotettavuutta halutaan edelleen parantaa, voidaan määritettyä kerrointa käyttää aineille pitoisuus- tai yhdisteryhmäkohtaisesti. Tämä menettelytapa on kuitenkin työlämpi. Luotettavuutta on helpompi lisätä käyttämällä jokaisessa kaksoissplit-ajossa tietyn väkevyistä standardiyhdistettä varmistamaan kertoimen oikeellisuus.



Insinööriyössä kehitettyä teollisen työympäristön ilmanäytteiden analyysimenetelmää on vielä kehitettävä etsimällä keräysputkiin Tenax TA:n lisäksi toinen adsorbentti, joka soveltuu erittäin haihtuville yhdisteille. Lisäksi passiivikeräysmenetelmää on vielä tutkittava vertailemalla keräysnopeuksia eri pitoisuusalueille ja käytössä oleville adsorbenteille ennen kuin menetelmä on valmis akkreditoivaksi.

## Lähteet

1. Mroueh, Ulla-Maija. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden vähentämisstrategia. Helsinki: Ympäristöministeriö, 1992
2. Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by activate sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID. Eurooppalainen standardi ISO 16000-6. 15.3.2004
3. Sisäilman hiilivetytypitoisuuksien määritykset. (WWW-dokumentti.) Kuopion yliopisto <<http://www.uku.fi/sisaymparisto/osaaminen.shtml>>. Päivitetty: 30.3.2007. Luettu: 10.11.2009
4. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet. (WWW-dokumentti.) Työterveyslaitos <<http://www.ttl.fi/Internet/Suomi/Aihesivut/Jatehuolto+ja+terveys/Terveysvaarat/Haihtuvat+orgaaniset+yhdisteet.htm>>. Päivitetty:12.6.2007. Luettu: 10.11.2009
5. Villberg, Kirsi ym. VTT Publications 540, Sisäilman laadun hallinta. Helsinki: Edita Prima Oy, 2004
6. Mikko Suomela . GC/MC Yritysten ongelman ratkaisuvälineenä. Analyysi 2/2006, Suomen Laboratorioalan Liitto ry:n ammatti- ja yhdistyslehti, s. 8-9.
7. Riekkola, Marja-Liisa & Hyötyläinen, Tuulia. Kolonnikromatografia ja kapillarielektromigraatiotekniikat. Helsinki: Yliopistopaino, 2002.
8. Laboratorioanalyysit. (WWW-dokumentti.) Opetushallitus <[http://www.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat\\_1\\_johdanto.html](http://www.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_1_johdanto.html)>. Luettu: 14.11.2009

9. Analyytinen kemia. (WWW-dokumentti.) Teknillinen korkeakoulu  
<<http://www.chemistry.hut.fi/eokem/analytical/teaching/downloadstudent/35.1500/Handouts/AKEM-2007.doc>>. Luettu: 17.1.2010
10. Kromatografia ja massaspektroskopia. (WWW-dokumentti.) Tampereen teknillinen yliopisto <[www.tut.fi/units/ymp/kem/opintojaksot/.../luennot4ja5.doc](http://www.tut.fi/units/ymp/kem/opintojaksot/.../luennot4ja5.doc)>. Luettu: 17.1.2010
11. Ketola, Raimo. Kvantitatiivinen analyysi. (WWW-dokumentti.) Helsingin yliopisto  
<<http://www.helsinki.fi/farmasia/pharmchemistry/opetus/analytiikanperusteet/Luento15.pdf>>. Luettu: 15.11.2009
12. Jaarinen, Soili & Niiranen Jukka. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Oy Edita Ab, 1996.
13. Daniel C. Harris. Quantitative Chemical Analysis. 1st ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2007
14. Elintarvikevirasto: Kemiallisten analyysimenetelmien validointiohje. Valvonta 10/1997
15. Ehder, Tapio (toim.). Metrologian neuvottelukunta: Kemian metrologian opas. Helsinki: 2005, julkaisu J6/2005
16. Mäkinen, I., Suortti, A-M, Sares, R., Niemi, R. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen ympäristökeskus, 1996
17. Workplace atmospheres – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents. Eurooppalainen standardi 482. 2006

18. FINAS S33/1996. Laskuesimerkkejä mittausepävarmuuden määrittämisestä kemian laboratorioissa. Helsinki, Mittatekniikan keskus, 1996

## Liitteet

Liite 1: VOC-yhdisteet aineryhmittäin .....	62
Liite 2: Happo- ja fenoliyhdisteet aineryhmittäin.....	64
Liite 3: Standardisuorat .....	64
Liite 4: Kaupallinen kontrollinäyte (valmistaja Dr. Ehrenstorfer) .....	64
Liite 5: Itse valmistettu kontrollinäyte .....	64
Liite 6: Yksinkertaisella splitillä ajetut kontrollinäytteet.....	65
Liite 7: Kaksoissplitillä ajetut kontrollinäytteet .....	66
Liite 8: TVOC.....	67
Liite 9: Toistettavuus 0,02 d:n standardin VOC-yhdisteille .....	68
Liite 10: Toistettavuus 1 d:n standardin VOC-yhdisteille .....	71
Liite 11: Toistettavuus 0,02 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteille.....	74
Liite 12: Toistettavuus 1 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteille .....	74
Liite 13: Mittausepävarmuus.....	75
Liite 14: Kerroin VOC-yhdisteille.....	76
Liite 15: Kerroin happo- ja fenoliyhdisteille.....	78

## Liite 1: VOC-yhdisteet aineryhmittäin

Taulukko 1. VOC-yhdisteiden jaottelu aineryhmittäin.

Alifaattiset ja alisykliset hiilivedyt	Eetterit
Dekaani	2-pentyylifuraani
1-dekeeni	<b>Alkoholi- ja fenolieetterit</b>
Dodekaani	2-(2-butoksietoksi)etanoli
Heksaani	2-butoksietanoli
Heksadekaani	2-(2-etoksietoksi)etanoli
2,2,4,4,6,8,8-heptametyylinonaani	2-fenoksietanoli
Heptaani	1-metoksi-2-propanoli
2-metyylipentaani	<b>Aldehydit</b>
Metyylisyklopentaani	Butanaali
Nonaani	Bentsaldehydi
Oktaani	Dekanaali
1-okteeni	2-furfuraali
2,2,4,6,6-pentametyyliheptaani	Heksanaali
Pentadekaani	Heptanaali
Sykloheksaani	Nonanaali
Tetradekaani	Oktanaali
Tridekaani	Pentanaali
Undekaani	<b>Ketonit</b>
<b>Aromaattiset hiilivedyt</b>	Asetofenoni
Bentseeni	Asetoni
Etyylibentseeni	2-butanoni
1-etyyli-2-metyylibentseeni	6-metyyli-5-hepten-2-oni
Isopropylibentseeni	4-metyyli-2-pentanoni
m- ja p-ksyleeni	Sykloheksanoni
o-ksyleeni	<b>Esterit ja laktonit</b>
Propyylibentseeni	Butyyliasetaatti
Styreeni	2-butoksietyyliasettaatti
1,2,3-trimetyylibentseeni	2-(2-butoksietoksi)etyyliasettaatti
1,2,4-trimetyylibentseeni	Etyyliasettaatti
1,3,5-trimetyylibentseeni	2-etyyliheksyyliakrylaatti
Tolueneeni	1-metoksi-2-propyyliasettaatti
<b>Terpeenit ja niiden johdannaiset</b>	Texanol
3-kareeni	TXIB
Limoneeni	<b>Halogeeniyhdisteet</b>
alfa-pineeni	Trikloorimetaani
beta-pineeni	1,2-dikloorietaani
<b>Yksiarvoiset alkoholit</b>	Dikloorimetaani
Bentsyylialkoholi	1,1,1-trikloorietaani
1-butanoli	Tetrakloorieteeni
2-etyyli-1-heksanoli	Tetrakloorimetaani
Etanoli	Trikloorieteeni
3-metyyli-1-butanoli	<b>Typpiyhdisteet</b>
2-metyyli-1-propanoli	2-butanonioksiimi
1-propanoli	1-metyyli-2-pyrrolidinoni
2-propanoli	<b>Piiyhdisteet</b>
<b>Moniarvoiset alkoholit</b>	Dekametyylisyklopentasiloksaani
1,2-propanidioli	

## Liite 2: Happo- ja fenoliyhdisteet aineryhmittäin

Taulukko 2. Happo- ja fenoliyhdisteiden jaottelu aineryhmittäin.

<b>Karboksylihapot</b>
Etikkahappo
Propaanihappo
Butaanihappo
Pentaanihappo
Heksaanihappo
<b>Fenolit</b>
Fenoli
o-kresoli
m- ja p-kresoli
2,6-dimetyylifenoli
2,4-dimetyylifenoli
<b>Polyaromaattiset PAH-yhdisteet</b>
Naftaleeni

## Liite 3: Standardisuorat

Taulukko 3. Valmistettujen standardisuurien pitoisuudet.

<b>Pienempi standardisuora (d)</b>	<b>Suurempi standardisuora (d)</b>
0,001	0,005
0,002	0,01
0,005	0,02
0,01	0,05
0,02	0,1
0,05	0,2
0,1	0,5
0,2	1
0,5	2
1	5
2	

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

#### **Liite 4: Kaupallinen kontrollinäyte (valmistaja Dr. Ehrenstorfer)**

*Taulukko 4. Kaupallisen kontrollinäytteen (valmistaja Dr. Ehrenstorfer) sisältämät yhdisteet.*

<b>Kaupallisen kontrollinäytteen sisältämät yhdisteet:</b>	
Heksaani	Tetrakloorieteeni
1,1,1-trikloorietaani	Butyyliasetaatti
1-butanoli	1,2,3-trimetyylibentseeni
Bentseeni	Limoneeni
Tolueeni	Heksadekaani

#### **Liite 5: Itse valmistettu kontrollinäyte**

*Taulukko 5. Itse valmistetun kontrollinäytteen sisältämät yhdisteet.*

<b>Itse valmistetun kontrollinäytteen sisältämät yhdisteet:</b>	
Heksaani	2-butoksietanoli
1,1,1-trikloorietaani	2-pentyylifuraani
1-butanoli	1-metyyli-2-pyrrolidioni
Bentseeni	1,2,3-trimetyylibentseeni
Tolueeni	Limoneeni
Heksanaali	Dekanaali
Tetrakloorieteeni	TXIB
Butyyliasetaatti	Heksadekaani
Sykloheksanoni	



## Liite 6: Yksinkertaisella splitillä ajetut kontrollinäytteet

Taulukko 6. 0,05 d\* kontrollinäytteiden mitatut ja oikeat\*\* arvot sekä mitatun arvon poikkeama oikeasta arvosta ja hajonnat.

Yhdiste	Määrä (ng/näyte)	Oikea (ng/näyte)	Poikkeama (%)	Hajonta (%)
Heksaani	34,92	33,02	6	14
1,1,1-trikloorietaani	59,37	67,46	12	13
1-butanoli	44,17	40,50	9	14
Bentseeni	41,95	43,83	4	10
Tolueeni	39,83	43,35	8	7
Heksanaali	32,78	41,70	21	17
Tetrakloorieteeni	58,72	81,15	28	7
Butyyliasetaatti	39,52	44,12	10	9
Sykloheksanoni	36,77	47,39	22	8
2-butoksietanoli	38,07	45,15	16	18
2-pentyylifuraani	35,75	46,90	24	14
1,2,3-trimetyylibentseeni	40,90	44,70	9	11
Limoneeni	38,49	42,10	9	10
Dekanaali	33,10	41,40	20	30
TXIB	47,31	47,05	1	33
Heksadekaani	35,06	38,65	9	27

\* d = tiheys (density)

\*\* oikea = oikeaksi oletettu arvo

Taulukko 7. 0,2 d\* kontrollinäytteiden mitatut ja oikeat\*\* arvot sekä mitatun arvon poikkeama oikeasta arvosta ja hajonnat.

Yhdiste	Määrä (ng/näyte)	Oikea (ng/näyte)	Poikkeama (%)	Hajonta (%)
Heksaani	146,48	132,06	11	14
1,1,1-trikloorietaani	319,96	269,84	19	13
1-butanoli	188,84	162,00	17	14
Bentseeni	194,85	175,30	11	10
Tolueeni	165,27	173,38	5	7
Heksanaali	154,62	166,80	7	17
Tetrakloorieteeni	225,68	324,60	30	7
Butyyliasetaatti	155,03	176,48	12	9
Sykloheksanoni	163,10	189,56	14	8
2-butoksietanoli	142,85	180,60	21	18
2-pentyylifuraani	123,82	187,60	34	14
1,2,3-trimetyylibentseeni	172,92	178,80	3	11
Limoneeni	172,46	168,40	2	10
Dekanaali	141,96	165,60	14	30
TXIB	229,75	188,20	22	33
Heksadekaani	162,27	154,60	5	27

\* d = tiheys (density)

\*\* oikea = oikeaksi oletettu arvo

## Liite 7: Kaksoissplitillä ajetut kontrollinäytteet

Taulukko 8. 0,2 d\* kontrollinäytteiden mitatut ja oikeat\*\* arvot sekä mitatun arvon poikkeama oikeasta arvosta ja hajonnat.

Yhdiste	Määrä (ng/näyte)	Oikea (ng/näyte)	Poikkeama (%)	Hajonta (%)
Heksaani	154,60	132,06	17	15
1,1,1-trikloorietaani	301,64	269,84	12	15
1-butanoli	174,53	162,00	8	15
Bentseeni	191,77	175,30	9	15
Tolueneeni	176,88	173,38	2	12
Heksanaali	128,82	166,80	23	20
Tetrakloorieteeni	275,26	324,60	15	15
Butyyliasetaatti	156,17	176,48	12	15
Sykloheksanoni	171,21	189,56	10	15
2-butoksietanoli	127,15	180,60	30	20
2-pentyylifuraani	173,41	187,60	8	15
1,2,3-trimetyylibentseeni	164,33	178,80	8	15
Limoneeni	161,39	168,40	4	15
Dekanaali	162,17	165,60	2	20
TXIB	238,13	188,20	27	20
Heksadekaani	182,63	154,60	18	20

\* d = tiheys (density)

\*\* oikea = oikeaksi oletettu arvo

Taulukko 9. 1 d\* kontrollinäytteiden mitatut ja oikeat\*\* arvot sekä mitatun arvon poikkeama oikeasta arvosta ja hajonnat.

Yhdiste	Määrä (ng/näyte)	Oikea (ng/näyte)	Poikkeama (%)	Hajonta (%)
Heksaani	713,91	660,30	8	15
1,1,1-trikloorietaani	1343,18	1349,20	0	15
1-Butanoli	947,53	810,00	17	15
Bentseeni	936,17	876,50	7	15
Tolueneeni	839,72	866,90	3	12
Heksanaali	682,55	834,00	18	20
Tetrakloorieteeni	1214,61	1623,00	25	15
Butyyliasetaatti	802,96	882,40	9	15
Sykloheksanoni	807,51	947,80	15	15
2-butoksietanoli	760,15	903,00	16	20
2-pentyylifuraani	847,04	938,00	10	15
1,2,3-trimetyylibentseeni	776,95	894,00	13	15
Limoneeni	863,19	842,00	3	15
Dekanaali	813,77	828,00	2	20
TXIB	1152,91	941,00	23	20
Heksadekaani	796,98	773,00	3	20

\* d = tiheys (density)

\*\* oikea = oikeaksi oletettu arvo

**Liite 8: TVOC***Taulukko 10. 0,1 ja 0,02 d\* näyte-vastesuhteet.*

<b>Näyte (d)</b>	<b>ng/toluena</b>	<b>Vaste</b>	<b>Näyte-vaste</b>
0,1	86,660	808866	0,00010714
0,02	17,332	155713	0,00011131

\* *d* = tiheys (density)

## Liite 9: Toistettavuus 0,02 d:n standardin VOC-yhdisteille

### Heksaani

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	13,11	0,77	0,59
2	12,82	0,48	0,23
3	12,35	0,01	0,00
4	11,93	-0,42	0,17
5	12,41	0,07	0,00
6	11,45	-0,90	0,80
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>12,35</b>	<b>Summa S</b>	<b>1,79</b>

**S = 0,60**

**CV<sub>sis</sub> = 5 %**

### 1,1,1-trikloorietaani

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	27,81	3,18	10,13
2	26,72	2,09	4,38
3	23,53	-1,10	1,20
4	23,92	-0,71	0,50
5	23,26	-1,37	1,87
6	22,52	-2,11	4,44
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>24,63</b>	<b>Summa</b>	<b>22,52</b>

**S = 2,12**

**CV<sub>sis</sub> = 9 %**

### 1-butanoli

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	16,90	0,58	0,34
2	17,31	0,99	0,98
3	17,06	0,74	0,55
4	15,49	-0,83	0,69
5	15,55	-0,77	0,59
6	15,60	-0,72	0,52
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>16,32</b>	<b>Summa S</b>	<b>3,66</b>

**S = 0,86**

**CV<sub>sis</sub> = 5 %**

### Bentseeni

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	18,70	0,84	0,70
2	18,44	0,58	0,33
3	16,90	-0,97	0,93
4	18,00	0,14	0,02
5	17,93	0,07	0,00
6	17,22	-0,65	0,42
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>17,87</b>	<b>Summa S</b>	<b>2,40</b>

**S = 0,69**

**CV<sub>sis</sub> = 4 %**

### Toluenei

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	20,43	1,19	1,42
2	19,27	0,03	0,00
3	19,07	-0,17	0,03
4	18,82	-0,42	0,18
5	18,78	-0,46	0,21
6	19,07	-0,17	0,03
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>19,24</b>	<b>Summa S</b>	<b>1,86</b>

**S = 0,61**

**CV<sub>sis</sub> = 3 %**

### Heksanaali

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	20,48	1,61	2,60
2	18,53	-0,34	0,11
3	19,15	0,28	0,08
4	16,63	-2,24	5,01
5	18,06	-0,81	0,65
6	20,36	1,49	2,23
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>18,87</b>	<b>Summa S</b>	<b>10,68</b>

**S = 1,46**

**CV<sub>sis</sub> = 8 %**

**Tetrakloorieteeni**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	32,64	1,25	1,55
2	33,38	1,99	3,94
3	30,77	-0,63	0,39
4	30,94	-0,45	0,21
5	30,46	-0,93	0,87
6	30,18	-1,22	1,48
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>31,40</b>	<b>Summa S</b>	<b>8,44</b>

**S = 1,30****CV<sub>sis</sub> = 4 %****Butyyliasetaatti**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	21,33	2,59	6,71
2	18,59	-0,15	0,02
3	19,34	0,60	0,36
4	16,54	-2,20	4,84
5	17,82	-0,92	0,85
6	18,82	0,08	0,01
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>18,74</b>	<b>Summa S</b>	<b>12,78</b>

**S = 1,60****CV<sub>sis</sub> = 9 %****Sykloheksanoni**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	21,62	1,12	1,25
2	21,50	1,00	1,00
3	21,31	0,81	0,66
4	19,29	-1,21	1,46
5	19,23	-1,27	1,61
6	20,05	-0,45	0,20
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>20,50</b>	<b>Summa S</b>	<b>6,19</b>

**S = 1,11****CV<sub>sis</sub> = 5 %****2-butoksietanoli**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	28,00	4,34	18,81
2	28,94	5,28	27,84
3	26,34	2,68	7,16
4	16,53	-7,13	50,88
5	24,23	0,57	0,32
6	17,94	-5,72	32,76
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>23,66</b>	<b>Summa S</b>	<b>137,78</b>

**S = 5,25****CV<sub>sis</sub> = 22 %****2-pentyylifuraani**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	20,11	0,32	0,10
2	20,58	0,79	0,63
3	20,05	0,26	0,07
4	17,87	-1,92	3,67
5	19,54	-0,25	0,06
6	20,57	0,78	0,61
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>19,79</b>	<b>Summa S</b>	<b>5,15</b>

**S = 1,02****CV<sub>sis</sub> = 5 %****1-metyyli-2-pyrrolidioni**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	21,33	0,66	0,44
2	21,01	0,34	0,12
3	20,65	-0,02	0,00
4	18,88	-1,79	3,20
5	20,33	-0,34	0,11
6	21,81	1,14	1,30
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>20,67</b>	<b>Summa S</b>	<b>5,17</b>

**S = 1,02****CV<sub>sis</sub> = 5 %**

**1,2,3-trimetyylibentseeni**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	18,84	1,25	1,55
2	16,77	-0,83	0,68
3	18,45	0,85	0,73
4	17,17	-0,43	0,18
5	17,10	-0,50	0,25
6	17,24	-0,36	0,13
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>17,60</b>	<b>Summa S</b>	<b>3,51</b>

**S = 0,89****CV<sub>sis</sub> = 5 %****Limoneeni**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	16,26	0,76	0,58
2	15,18	-0,32	0,10
3	15,21	-0,29	0,09
4	15,45	-0,05	0,00
5	15,18	-0,32	0,10
6	15,73	0,23	0,05
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>15,50</b>	<b>Summa S</b>	<b>0,92</b>

**S = 0,43****CV<sub>sis</sub> = 3 %****Dekanaali**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	25,99	1,58	2,50
2	20,99	-3,42	11,70
3	26,91	2,50	6,25
4	25,90	1,49	2,22
5	18,29	-6,12	37,45
6	28,38	3,97	15,76
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>24,41</b>	<b>Summa S</b>	<b>75,88</b>

**S = 3,90****CV<sub>sis</sub> = 16 %****TXIB**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	14,70	3,96	15,68
2	4,48	-6,26	39,19
3	17,24	6,50	42,25
4	11,91	1,17	1,37
5	1,31	-9,43	88,92
6	14,80	4,06	16,48
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>10,74</b>	<b>Summa S</b>	<b>203,90</b>

**S = 6,39****CV<sub>sis</sub> = 59 %****Heksadekanaali**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	12,14	2,48	6,15
2	6,00	-3,66	13,40
3	12,26	2,60	6,76
4	10,81	1,15	1,32
5	5,54	-4,12	16,97
6	11,21	1,55	2,40
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>9,66</b>	<b>Summa S</b>	<b>47,01</b>

**S = 3,07****CV<sub>sis</sub> = 32 %**

## Liite 10: Toistettavuus 1 d:n standardin VOC-yhdisteille

### Heksaani

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	652,26	-12,05	145,12
2	655,63	-8,68	75,28
3	681,17	16,86	284,37
4	661,54	-2,77	7,65
5	671,60	7,29	53,19
6	663,64	-0,67	0,44
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>664,31</b>	<b>Summa</b>	<b>566,07</b>

$$S = 10,64$$

$$CV_{\text{sis}} = 2 \%$$

### 1,1,1-trikloorietaani

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	1209,07	-9,34	87,14
2	1277,20	58,80	3456,85
3	1182,20	-36,20	1310,80
4	1105,56	-112,85	12733,99
5	1285,33	66,93	4478,96
6	1251,07	32,67	1067,00
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>1218,41</b>	<b>Summa</b>	<b>23134,75</b>

$$S = 68,02$$

$$CV_{\text{sis}} = 6 \%$$

### 1-butanoli

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	819,41	-31,44	988,47
2	849,68	-1,17	1,37
3	867,27	16,42	269,62
4	855,03	4,18	17,47
5	859,36	8,51	72,42
6	854,35	3,50	12,25
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>850,85</b>	<b>Summa S</b>	<b>1361,60</b>

$$S = 16,50$$

$$CV_{\text{sis}} = 2 \%$$

### Bentseeni

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	803,32	-22,90	524,49
2	820,23	-5,99	35,90
3	844,43	18,21	331,54
4	822,45	-3,77	14,23
5	834,12	7,90	62,38
6	832,78	6,56	43,01
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>826,22</b>	<b>Summa S</b>	<b>1011,55</b>

$$S = 14,22$$

$$CV_{\text{sis}} = 2 \%$$

### Toluenei

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	802,35	-28,13	791,11
2	826,83	-3,65	13,30
3	846,24	15,76	248,48
4	828,47	-2,01	4,03
5	839,42	8,94	79,98
6	839,55	9,07	82,33
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>830,48</b>	<b>Summa S</b>	<b>1219,23</b>

$$S = 15,62$$

$$CV_{\text{sis}} = 2 \%$$

### Heksanaali

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	342,38	-22,98	528,00
2	352,86	-12,50	156,21
3	372,99	7,63	58,24
4	384,27	18,91	357,65
5	378,06	12,70	161,33
6	361,59	-3,77	14,20
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>365,36</b>	<b>Summa S</b>	<b>1275,64</b>

$$S = 15,97$$

$$CV_{\text{sis}} = 4 \%$$

**Tetrakloorieteeni**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	1527,97	-48,21	2324,20
2	1566,78	-9,40	88,36
3	1615,29	39,11	1529,59
4	1594,13	17,95	322,20
5	1567,15	-9,03	81,54
6	1585,76	9,58	91,78
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>1576,18</b>	<b>Summa</b>	<b>4437,68</b>

**S = 29,79****CV<sub>sis</sub> = 2 %****Butyylisetaatti**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	444,48	-9,11	83,02
2	456,11	2,52	6,34
3	456,26	2,67	7,12
4	450,69	-2,90	8,42
5	457,26	3,67	13,46
6	456,75	3,16	9,98
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>453,59</b>	<b>Summa S</b>	<b>128,34</b>

**S = 5,07****CV<sub>sis</sub> = 1 %****Sykloheksanoni**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	429,93	-6,96	48,37
2	440,02	3,13	9,83
3	433,24	-3,65	13,29
4	441,51	4,62	21,39
5	435,79	-1,10	1,20
6	440,82	3,93	15,48
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>436,89</b>	<b>Summa S</b>	<b>109,56</b>

**S = 4,68****CV<sub>sis</sub> = 1 %****2-butoksietanoli**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	373,73	-18,17	330,03
2	386,89	-5,01	25,07
3	403,28	11,38	129,58
4	392,44	0,54	0,30
5	399,18	7,28	53,05
6	395,86	3,96	15,71
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>391,90</b>	<b>Summa S</b>	<b>553,72</b>

**S = 10,52****CV<sub>sis</sub> = 3 %****2-pentyylifuraani**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	454,59	-11,78	138,81
2	465,57	-0,80	0,64
3	473,84	7,47	55,78
4	464,87	-1,50	2,26
5	471,00	4,63	21,42
6	468,36	1,99	3,95
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>466,37</b>	<b>Summa S</b>	<b>222,86</b>

**S = 6,68****CV<sub>sis</sub> = 1 %****1-metyyli-2-pyrrolidioni**

Määritys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	231,03	9,13	83,42
2	222,36	0,46	0,21
3	214,61	-7,29	53,10
4	222,91	1,01	1,03
5	222,01	0,11	0,01
6	218,46	-3,44	11,81
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>221,90</b>	<b>Summa S</b>	<b>149,58</b>

**S = 5,47****CV<sub>sis</sub> = 2 %**



**1,2,3-trimetyyllibentseeni**

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	834,68	-24,83	616,53
2	864,50	4,99	24,90
3	879,35	19,84	393,63
4	869,59	10,08	101,61
5	861,75	2,24	5,02
6	873,83	14,32	205,06
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>859,51</b>	<b>Summa S</b>	<b>1346,74</b>

**S = 16,41****CV<sub>sis</sub> = 2 %****Limoneeni**

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	794,38	-40,77	1662,33
2	827,07	-8,08	65,31
3	866,56	31,41	986,48
4	824,20	34,44	1186,00
5	852,51	26,60	707,47
6	846,19	38,68	1496,01
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>835,15</b>	<b>Summa S</b>	<b>6103,61</b>

**S = 34,94****CV<sub>sis</sub> = 4 %****Dekanaali**

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	305,27	-24,49	599,92
2	319,65	-10,11	102,28
3	335,25	5,49	30,10
4	331,03	1,27	1,60
5	342,70	12,94	167,36
6	344,68	14,92	222,51
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>329,76</b>	<b>Summa S</b>	<b>1123,78</b>

**S = 14,99****CV<sub>sis</sub> = 5 %****TXIB**

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	1025,31	-133,22	17746,24
2	1087,83	-70,69	4997,78
3	1157,98	-0,54	0,30
4	1194,61	36,09	1302,13
5	1236,11	77,59	6019,43
6	1249,31	90,79	8241,92
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>1158,53</b>	<b>Summa S</b>	<b>38307,79</b>

**S = 87,53****CV<sub>sis</sub> = 8 %****Heksadekanaali**

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	803,22	-105,36	11101,08
2	868,93	-39,65	1572,26
3	912,72	4,14	17,13
4	948,58	40,00	1599,87
5	952,85	44,27	1959,69
6	965,19	56,61	3204,50
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>908,58</b>	<b>Summa S</b>	<b>19454,52</b>

**S = 62,38****CV<sub>sis</sub> = 7 %**

## Liite 11: Toistettavuus 0,02 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteille

### Fenoli

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	13,73	-0,81	0,66
2	16,04	1,50	2,25
3	15,18	0,64	0,41
4	15,28	0,74	0,55
5	14,12	-0,42	0,18
6	12,89	-1,65	2,72
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>14,54</b>	<b>Summa S</b>	<b>6,76</b>

$S = 1,30$

$CV_{\text{sis}} = 9 \%$

### m- ja p-kresoli

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	28,47	3,31	10,98
2	27,30	2,14	4,59
3	24,69	-0,47	0,22
4	26,33	1,17	1,38
5	22,64	-2,52	6,33
6	21,51	-3,65	13,30
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>25,16</b>	<b>Summa S</b>	<b>36,80</b>

$S = 2,71$

$CV_{\text{sis}} = 11 \%$

## Liite 12: Toistettavuus 1 d:n standardin happo- ja fenoliyhdisteille

### Fenoli

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	876,44	-103,62	10737,45
2	946,95	-33,11	1096,38
3	971,61	-8,45	71,43
4	1027,07	47,01	2209,78
5	1037,37	57,31	3284,25
6	1020,93	40,87	1670,22
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>980,06</b>	<b>Summa S</b>	<b>19069,51</b>

$S = 61,76$

$CV_{\text{sis}} = 6 \%$

### m- ja p-kresoli

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	1861,57	-228,27	52107,19
2	2036,41	-53,43	2854,76
3	2075,28	-14,56	211,99
4	2184,07	94,23	8879,29
5	2203,03	113,19	12811,98
6	2178,68	88,84	7892,55
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>2089,84</b>	<b>Summa S</b>	<b>84757,77</b>

$S = 130,20$

$CV_{\text{sis}} = 6 \%$

### Heksaanihappo

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	707,73	-118,72	14094,44
2	779,66	-46,79	2189,30
3	823,68	-2,77	7,67
4	880,65	54,20	2937,64
5	883,26	56,81	3227,38
6	883,72	57,27	3279,85
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>826,450</b>	<b>Summa S</b>	<b>25736,28</b>

$S = 71,74$

$CV_{\text{sis}} = 9 \%$

### Butaanihappo

Määrittys n	Tulos $x_i$ (ng/näyte)	$x_i - \bar{x}_i$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
1	733,54	-142,30	20247,87
2	845,28	-30,56	933,61
3	872,38	-3,46	11,94
4	916,92	41,08	1687,98
5	930,71	54,88	3011,27
6	956,18	80,34	6455,32
<b>Keskiarvo <math>\bar{x}_i</math></b>	<b>875,84</b>	<b>Summa S</b>	<b>32347,97</b>

$S = 80,43$

$CV_{\text{sis}} = 9 \%$

## Liite 13: Mittausepävarmuus

Taulukko 11. Mittausepävarmuuksien sekä laajennettujen mittausepävarmuuksien laskemiseen tarvittavat tiedot 0,02 d ja 1 d\* VOC-standardinäytteille.

Yhdiste	CV <sub>sisäinen</sub> 0,02 d	CV <sub>sisäinen</sub> 1 d	CV <sub>pumppu</sub>	CV <sub>kerroin</sub>	CV <sub>Ehrenstorfer</sub>
Heksaani	4,84	1,60	2,89	8,85	16,46
1,1,1-trikloorietaani	8,62	5,58	2,89	14,43	31,34
1-butanoli	5,25	1,94	2,89	10,02	23,45
Bentseeni	3,88	1,72	2,89	7,33	13,13
Tolueeni	3,17	1,88	2,89	8,54	7,17
Heksanaali	7,75	4,37	2,89	13,28	
Tetrakloorieteeni	4,14	1,89	2,89	9,83	1,42
Butyyliasetaatti	8,53	1,12	2,89	11,07	0,74
Sykloheksanoni	5,43	1,07	2,89	12,04	
2-butoksietanoli	22,18	2,69	2,89	23,59	
2-pentyylifuraani	5,13	1,43	2,89	15,51	
1-metyyli-2-pyrrolidioni	4,92	2,46	2,89	23,47	
1,2,3-trimetyylibentseeni	4,76	1,91	2,89	12,22	22,65
Limoneeni	2,77	4,18	2,89	12,64	2,10
Dekanaali	15,96	4,55	2,89	21,89	
TXIB	59,46	7,56	2,89	20,52	
Heksadekaani	31,74	6,87	2,89	23,47	3,62

\* d = tiheys (density)

Taulukko 12. Mittausepävarmuuksien sekä laajennettujen mittausepävarmuuksien laskemiseen tarvittavat tiedot 0,02 d ja 1 d\* happo- ja fenoli-standardinäytteille.

Yhdiste	CV <sub>sisäinen</sub> 0,02d	CV <sub>sisäinen</sub> 1 d	CV <sub>pumppu</sub>	CV <sub>kerroin</sub>
Fenoli	8,94	6,30	2,89	3,75
m- ja p-kresoli	10,78	6,23	2,89	22,90
Heksaanihappo		8,68	2,89	36,03
Butaanihappo		9,18	2,89	10,59

\* d = tiheys (density)

## Liite 14: Kerroin VOC-yhdisteille

Taulukko 13. Kertoimet kaksoissplitillä ajettaville VOC-näytteille, käytettäessä yksinkertaisen split-ajon standardisuoraa

Aine	0,02 d	0,05 d	0,1 d	0,2 d	0,5 d	1 d	2 d	5 d					
	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	min	max	ka	hajonta	haj. %
Etanoli	2,81	4,19	3,41	4,28	3,61		6,32	5,22	2,81	6,32	4,27	1,19	28 %
Asetoni	4,58	5,03	3,56	4,68	4,47	4,08	4,19	4,22	3,56	5,03	4,35	0,44	10 %
2-propanoli	3,76	4,12	3,09	3,86	3,77	3,89	4,11	4,14	3,09	4,14	3,84	0,34	9 %
Dikloorimetaani	4,04	4,16	3,14	3,94	3,87	3,68	3,93	4,42	3,14	4,42	3,90	0,38	10 %
1-propanoli	4,67	4,16	3,24	3,94	3,63	3,69	3,93	3,90	3,24	4,67	3,89	0,42	11 %
2-metyylipentaani	3,39	3,91	2,87	3,80	3,53	2,56	3,78	4,55	2,56	4,55	3,55	0,62	18 %
Butanaali	3,11	3,98	3,24	4,07	3,77	3,82	4,25	4,15	3,11	4,25	3,80	0,42	11 %
2-butanoni	5,00	4,87	3,58	4,75	4,14	3,98	4,17	4,05	3,58	5,00	4,32	0,50	12 %
Heksaani	3,99	3,94	3,02	3,69	3,84	3,75	3,95	4,10	3,02	4,10	3,78	0,34	9 %
Etyyliasettaatti	4,45	4,11	3,18	3,91	3,84	3,86	4,02	3,94	3,18	4,45	3,91	0,36	9 %
Triklloorimetaani	3,79	3,90	3,11	3,86	3,82	3,82	4,00	3,96	3,11	4,00	3,78	0,28	7 %
2-metyyli-1-propanoli	3,52	3,93	3,20	4,09	3,60	3,66	4,02	3,96	3,20	4,09	3,75	0,31	8 %
Metyylisyklopentaani	3,48	3,95	2,85	3,73	3,52	3,02	3,82	4,45	2,85	4,45	3,60	0,51	14 %
1,2-dikloorietaani	3,73	3,71	3,06	3,79	3,79	3,71	3,90	3,97	3,06	3,97	3,71	0,28	7 %
1,1,1-trikloorietaani	3,52	3,96	2,88	3,73	3,58	2,97	4,09	4,41	2,88	4,41	3,64	0,53	14 %
1-butanoli	4,21	4,12	3,14	4,29	3,56	3,85	4,19	3,95	3,14	4,29	3,92	0,39	10 %
Bentseeni	3,72	3,80	3,09	3,82	3,82	3,76	3,94	3,94	3,09	3,94	3,74	0,27	7 %
Tetrakloorimetaani	3,64	4,12	2,88	3,72	3,62	3,23	4,03	4,22	2,88	4,22	3,68	0,46	12 %
Sykloheksaani	3,55	3,53	2,65	3,64	3,35	2,44	4,05	4,64	2,44	4,64	3,48	0,71	20 %
1-metoksi-2-propanoli	4,18	4,09	3,15	4,21	3,50	3,83	4,20	3,94	3,15	4,21	3,89	0,38	10 %
Pentanaali	3,84	4,36	3,22	4,66	3,56	3,90	4,59	4,25	3,22	4,66	4,05	0,51	12 %
Triklloorieteeni	3,79	3,82	3,02	3,87	3,78	3,94	4,04	3,95	3,02	4,04	3,78	0,32	8 %
Heptaani	3,90	3,78	3,02	3,74	3,80	3,86	3,99	3,94	3,02	3,99	3,75	0,31	8 %
1,2-propaanidioli	3,41	3,57	3,46	4,01	3,19	3,67	4,18	3,62	3,19	4,18	3,64	0,32	9 %
4-metyyli-2-pentanoni	3,97	3,85	3,03	4,03	3,60	3,88	4,07	3,93	3,03	4,07	3,80	0,34	9 %
3-metyyli-1-butanoli	4,77	4,04	3,04	4,44	3,46	3,86	4,39	3,96	3,04	4,77	3,99	0,56	14 %
Tolueeni	3,89	3,79	3,05	3,93	3,68	3,96	4,09	3,96	3,05	4,09	3,79	0,32	9 %
Heksanaali	4,42	4,55	3,19	4,47	3,37	3,95	4,58	4,16	3,19	4,58	4,09	0,54	13 %
2-butanonioksiimi	4,86	4,03	3,04	4,24	3,05	2,64	3,37	3,41	2,64	4,86	3,58	0,74	21 %
1-okteeni	4,58	3,97	3,13	3,92	3,70	3,61	3,89	4,05	3,13	4,58	3,86	0,41	11 %
Tetrakloorieteeni	3,91	3,81	3,02	3,95	3,67	4,22	4,19	3,89	3,02	4,22	3,83	0,38	10 %
Butyyliasetaatti	3,81	3,88	3,02	4,30	3,55	4,02	4,35	3,95	3,02	4,35	3,86	0,43	11 %
2-furfuraali	4,33	4,06	3,13	4,48	3,48	4,00	4,44	3,95	3,13	4,48	3,99	0,47	12 %
Oktaani	3,59	3,83	3,04	3,94	3,88	3,73	3,92	3,98	3,04	3,98	3,74	0,31	8 %
Etyylibentseeni	3,91	3,87	3,08	4,17	3,55	4,12	4,33	3,93	3,08	4,33	3,87	0,40	10 %
1-metoksi-2-propyyliasetaatti	4,36	4,10	3,19	4,68	3,57	3,93	4,50	3,97	3,19	4,68	4,04	0,49	12 %
m- ja p-ksyleeni	3,80	3,92	3,10	4,18	3,58	4,15	4,36	3,92	3,10	4,36	3,88	0,40	10 %
Sykloheksanoni	3,84	3,99	3,11	4,61	3,58	4,07	4,49	3,93	3,11	4,61	3,95	0,48	12 %
Styreeni	4,38	4,13	3,19	4,43	3,53	4,18	4,51	3,95	3,19	4,51	4,04	0,46	11 %
o-ksyleeni	3,92	3,86	3,11	4,28	3,57	4,09	4,38	3,90	3,11	4,38	3,89	0,40	10 %
Heptanaali	4,79	4,28	3,26	4,99	3,57	3,86	4,73	4,07	3,26	4,99	4,19	0,62	15 %
2-butoksietanoli	6,74	5,17	3,39	4,81	3,43	3,97	4,43	4,82	3,39	6,74	4,60	1,08	24 %
Nonaani	4,57	4,51	3,41	4,59	3,91	4,23	4,33	3,94	3,41	4,59	4,19	0,41	10 %

Aine	0,02 d	0,05 d	0,1 d	0,2 d	0,5 d	1 d	2 d	5 d					
	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	min	max	ka	hajonta	haj. %
Isopropyylibentseeni	3,95	4,01	3,15	4,44	3,55	4,29	4,59	3,92	3,15	4,59	3,99	0,47	12 %
Bentsaldehydi	4,12	4,13	3,09	4,81	3,60	3,96	4,60	3,88	3,09	4,81	4,02	0,54	13 %
alfa-pineeni	4,09	3,98	3,13	4,37	3,69	4,06	4,28	3,91	3,13	4,37	3,94	0,39	10 %
Propyylibentseeni	4,01	4,00	3,16	4,60	3,58	4,27	4,63	3,93	3,16	4,63	4,02	0,49	12 %
1,3,5-trimetyylibentseeni	4,00	3,97	3,20	4,60	3,56	4,39	4,74	3,88	3,20	4,74	4,04	0,52	13 %
6-metyyli-5-hepten-2-oni	4,68	4,15	3,32	4,84	3,71	4,53	5,20	4,01	3,32	5,20	4,31	0,62	15 %
1-etyyli-2-metyylibentseeni	4,05	3,91	3,11	4,62	3,58	4,33	4,75	3,88	3,11	4,75	4,03	0,54	13 %
beta-pineeni	3,71	3,87	3,10	4,61	3,60	3,65	4,24	3,84	3,10	4,61	3,83	0,45	12 %
2-(2-etoksietoksi)etanoli		6,69	3,84	5,09	3,43	2,57	3,32	3,62	2,57	6,69	4,08	1,38	34 %
2-pentyylifuraani	4,82	4,23	3,27	4,83	3,64	4,70	5,14	3,85	3,27	5,14	4,31	0,67	16 %
1,2,4-trimetyylibentseeni	4,03	4,16	3,21	4,75	3,60	4,55	5,01	3,87	3,21	5,01	4,15	0,60	15 %
Oktanaali	5,86	5,37	3,49	5,52	3,83	4,05	4,93	4,07	3,49	5,86	4,64	0,89	19 %
1-dekeeni	5,01	4,31	3,34	4,84	3,63	4,14	4,61	3,92	3,34	5,01	4,23	0,58	14 %
1-metyyli-2-pyrrolidinoni	3,83	3,14	3,84	5,90	3,69	2,86	3,63	4,09	2,86	5,90	3,87	0,91	23 %
2,2,4,6,6-pentametyyliheptaani	3,99	4,03	3,27	4,63	3,71	4,06	4,45	3,95	3,27	4,63	4,01	0,42	10 %
Dekaani	3,62	4,04	3,26	4,84	3,83	3,68	4,19	4,09	3,26	4,84	3,94	0,47	12 %
Bentsyylialkoholi	6,09	4,70	3,30	5,24	3,59	4,61	5,12	3,68	3,30	6,09	4,54	0,96	21 %
3-kareeni	3,56	3,80	3,11	4,71	3,57	3,75	4,33	3,81	3,11	4,71	3,83	0,49	13 %
1,2,3-trimetyylibentseeni	4,09	3,97	3,14	4,68	3,63	3,70	4,46	4,09	3,14	4,68	3,97	0,49	12 %
2-etyyli-1-heksanoli	5,24	4,54	3,24	5,08	3,60	3,94	4,58	3,85	3,24	5,24	4,26	0,71	17 %
Limoneeni	4,35	4,17	3,15	4,71	3,61	3,63	4,28	4,25	3,15	4,71	4,02	0,51	13 %
Asetofenoni	4,13	3,98	3,12	5,07	3,71	4,16	4,71	3,84	3,12	5,07	4,09	0,60	15 %
2-butoksietyyliasettaatti	5,06	4,63	3,26	5,19	3,76	4,26	4,84	3,84	3,26	5,19	4,36	0,69	16 %
Nonanaali		6,47	4,00	5,99	3,92	4,23	4,91	3,96	3,92	6,47	4,78	1,05	22 %
Undekaani	5,17	4,30	3,27	5,19	3,70	4,38	4,83	3,85	3,27	5,19	4,34	0,70	16 %
2-(2-butoksietoksi)etanoli		4,11	3,46	4,86	3,35	5,59	5,30	3,63	3,35	5,59	4,33	0,92	21 %
Dekametyyli syklopentasiloksaani	5,83	4,78	3,45	5,47	3,78	5,71	5,84	3,84	3,45	5,84	4,84	1,01	21 %
Dekanaali		6,59	4,25	5,76	3,99	3,98	4,67	3,96	3,96	6,59	4,74	1,04	22 %
2-fenoksietanoli		5,96	3,64	4,97	3,55	4,08	4,63	3,72	3,55	5,96	4,37	0,88	20 %
Dodekaani	4,94	4,60	3,37	5,31	3,83	4,38	4,90	3,85	3,37	5,31	4,40	0,67	15 %
2-etyyliheksyyliakrylaatti	6,86	5,37	3,50	5,53	3,81	4,43	4,97	3,85	3,50	6,86	4,79	1,12	23 %
Tridekaani	7,38	5,45	3,59	5,74	3,81	4,55	5,01	3,84	3,59	7,38	4,92	1,27	26 %
2-(2-butoksietoksi)etyyliasettaatti		5,94	3,68	5,43	3,67	4,31	4,85	3,71	3,67	5,94	4,51	0,92	20 %
2,2,4,4,6,8,8-heptametyyli nonaani	4,48	4,49	3,44	5,55	3,86	4,51	5,07	3,77	3,44	5,55	4,40	0,70	16 %
Texanol		6,23	3,75	5,44	3,53	4,20	4,67	3,67	3,53	6,23	4,50	1,02	23 %
Tetradekaani		5,72	3,72	5,83	3,87	4,60	5,02	3,83	3,72	5,83	4,66	0,90	19 %
Pentadekaani		6,34	3,84	6,21	3,84	4,67	5,10	3,78	3,78	6,34	4,83	1,11	23 %
TXIB		5,74	3,62	5,34	3,86	3,38	4,16	4,11	3,38	5,74	4,32	0,89	21 %
Heksadekaani		6,20	3,76	5,73	3,91	3,45	4,23	4,10	3,45	6,20	4,49	1,05	23 %

\*  $d = \text{tiheys (density)}$

Min 3,48            7 %  
Max 4,92            34 %  
Keskiarvo 4,08  
Hajonta 0,34  
Hajonta % 8 %

## Liite 15: Kerroin happo- ja fenoliyhdisteille

Taulukko 13. Kertoimet kaksoissplitillä ajettaville happo- ja fenolinäytteille, käytettäessä yksinkertaisen split-ajon standardisuuraa

Yhdiste	0,1 d	0,2 d	0,5 d	2 d	5 d					
	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	kerroin	min	max	keskiarvo	hajonta	haj. %
Etikkahappo		3,19	2,95	2,69	3,20	2,69	3,20	3,01	0,24	8 %
Propaanihappo	4,77	3,82	3,04	3,83	3,66	3,04	4,77	3,83	0,62	16 %
Tolueeni	4,21	4,27	4,00	4,07	3,92	3,33	4,27	3,89	0,15	4 %
Butaanihappo	5,82	4,34	3,30	3,87	3,78	3,30	5,82	4,22	0,97	23 %
Pentaanihappo	6,34	4,69	3,36	4,16	3,86	3,36	6,34	4,48	1,14	26 %
Fenoli	4,22	4,11	3,66	4,08	3,86	3,66	5,23	4,30	0,23	5 %
Heksaanihappo	7,58	5,05	3,26	3,99	3,86	3,26	7,58	4,74	1,71	36 %
o-kresoli	4,86	4,21	3,75	4,09	3,84	3,75	4,86	4,15	0,44	11 %
m- ja p-kresoli	4,68	4,26	3,59	4,05	3,74	3,59	4,68	4,06	0,43	11 %
2,6-dimetyylifenoli	4,48	4,19	3,70	4,11	3,82	3,70	4,48	4,06	0,31	8 %
2,4-dimetyylifenoli	4,93	4,34	3,70	4,09	3,78	3,70	4,93	4,17	0,50	12 %
Naftaleeni	6,65	5,19	3,71	5,20	3,77	3,71	6,65	4,82	1,22	25 %

\*  $d$  = tiheys (density)

min	3,01	4 %
max	4,82	36 %
keskiarvo	4,14	
hajonta	0,47	
haojonta %	11 %	