

Katriina Palonkoski

AMPAC-palojätepussin testaus ja validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Laboratorioanalyttikko (AMK)
Laboratorioalan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
3.12.2013

Tekijä Otsikko	Katriina Palonkoski AMPAC-palojätepussin testaus ja validointi
Sivumäärä Aika	49 sivua + 1 liite 3.12.2013
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaajat	Rikoskemisti Niina Viitala Rikoskemisti Minna Simpanen Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyö tehtiin Keskusrikospoliisin Rikosteknisen laboratorion kemian linjan kemiallisen palonsyöttututkimuksen työryhmässä syksyllä 2013.</p> <p>Työn tarkoituksena oli testata ja validoida uutta palojätepussimateriaalia. Tällä hetkellä käytettävässä nylon-materiaalissa on havaittu tutkittavien yhdisteiden diffuusiota pois pussista. Pussimateriaali on ollut yli 20 vuotta käytössä palojätenäytteiden pakkaamisessa. Todennäköisesti pussin valmistaja on muuttanut valmistusprosessia, mikä on heikentänyt materiaalin kykyä pidättää palavia nesteitä. Tämä on aiheuttanut tutkittavien yhdisteiden identifioinnin vaikeutumisen. Näytteiden välillä ei kuitenkaan ole todettu ristikontaminaatiota.</p> <p>Uutta materiaalia valittaessa oli tärkeää testata sen soveltuvuus nykyiselle akkreditoidulle analyysimenetelmälle. Materiaalin tulee pidättää tutkittavat yhdisteet lämmityksen ajan.</p> <p>Työssä testattiin AMPAC-materiaalin lämpötilankestoa ja lämmitysaikaa, säilyvyyttä, diffuusiota, ristikontaminaatiota, adsorptiota, kylmänkestävyyttä ja murtumista. Lisäksi testattiin käsittelyn uusittavuutta ja C-kiskon käyttöä pussin väliaikaiseen sulkemiseen.</p> <p>Edellä mainitun lisäksi pussimateriaalin tulee olla helposti käsiteltävää niin laboratoriossa kuin palopaikallakin.</p> <p>Tulokseksi saatiin, että pussimateriaali pidättää hyvin useimpia testattuja yhdisteitä. Vanhasta pakkausmateriaalista aromaattiset yhdisteet diffundoituivat helposti pois, kun taas AMPAC-materiaali pidätti kyseiset yhdisteet hyvin. Etanoli pidättyi hyvin AMPAC-materiaalissa, mutta 1-propanolin ja 1-butanolin pidättyvyys oli heikompaa. Kaasuöljyn suhteen ei ollut merkitystä, kumpaa pakkausmateriaalia käytetään.</p> <p>Moottoribensiini sekä etanoli, 2-propanoli, butanoni ja 1-butanoli säilyivät tunnistettavana AMPAC-materiaalissa vähintään kolme kuukautta käytetyillä pitoisuuksilla. Kaasuöljyn löydettävyyden vain parani säilytettäessä.</p> <p>Validointiin liittyvissä testeissä AMPAC-materiaali todettiin sopivaksi käytetylle HS-menetelmälle.</p>	
Avainsanat	AMPAC, palavat nesteet, palojätenäyte, C-kisko, GC-FID, nylon

Author Title	Katriina Palonkoski Testing and Validation of New AMPAC Fire Debris Bag
Number of Pages Date	49 pages + 1 appendix 3 December 2013
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Niina Viitala, Forensic Chemist Minna Simpanen, Forensic Chemist Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>This thesis was carried out at the Forensic Laboratory task force dedicated to chemical arson investigations located in the facilities of the National Bureau of Investigations. This thesis is the product of the results collected during autumn 2013.</p> <p>The aim was to test and validate a new fire debris bag material. The bag currently in use consists of nylon, which has been in use for over 20 years. Recently it has been found faulty in containing certain compounds. Most likely, the bag manufacturer has changed the production method, which has in turn weakened the ability of the bag to contain inflammable liquids. This has caused the arduousness of identifying the compounds at hand. Regardless of the fault, there have been no cases of cross-contamination.</p> <p>When choosing a new material, it is crucial to test its suitability to the current accredited analysis methods. The material must retain all the compounds during the heating phase.</p> <p>When testing the material, the following attributes were taken note of: thermal tolerance, stability, diffusion, cross-contamination, adsorption, hardness and rupture point. In addition, the reproducibility of the method was experimented on, as well as the use of a C-Clamp as a temporary bag closer.</p> <p>In addition to being reliable in use, the bag material has to be easy to use in a laboratory as well as at crime scene.</p> <p>The results stated that the material constrains most of the tested compounds. The previously used nylon bags are unable to hold aromatic compounds, while the new AMPAC bags show no difficulty holding these compounds. Compared to ethanol, which was well contained within the bag, 1-propanol and 1-butanol showed reduced results in containment. As to gas oil, it is irrelevant which material is used.</p> <p>In the tested AMPAC bags, gasoline, ethanol, 2-propanol, butanone and 1-butanol were identifiable after a period of 3 months. The detection limit of gas oil increased with time.</p> <p>Through the validation process, it was concluded that the AMPAC material is suitable for the used headspace technique.</p>	
Keywords	AMPAC, inflammable fluid, fire debris, C-Clamp, GC-FID, nylon

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	3
2.1	Palonsyytutkinta	3
2.2	Kaasukromatografia FID- ja MS-detektorilla	3
2.3	Tutkittavat aineet	4
2.3.1	Alkoholi-ketoniseos	5
2.3.2	Moottoribensiini	6
2.3.3	Kaasuöljy	8
3	Materiaalit ja laitteet	9
4	Testaus ja validointi	11
4.1	Koejärjestelyt	11
4.2	AMPAC-materiaalille suoritettavat kokeet	12
4.2.1	Taustamatriisi ja lämpötilankestävyys	12
4.2.2	Lämmitysajan testaus	13
4.2.3	Veden vaikutus etsittävien yhdisteiden saantoon	14
4.2.4	Näytteen käsittelyn uusittavuus	14
4.2.5	Yhdisteiden säilyvyys	14
4.2.6	Yhdisteiden diffuusio, ristikontaminaatio ja adsorptio/desorptio	15
4.2.7	C-kiskon käyttö pussin sulkemiseen	17
4.2.8	Kylmänkestävyys ja murtuminen	18
4.2.9	Kyky pidättää muita yhdisteitä	20
5	Tulokset	21
5.1	Taustamatriisi ja lämpötilankestävyys	21
5.2	Lämmitysaika	24
5.3	Veden vaikutus	25
5.4	Uusittavuus	27
5.5	Säilyvyys	29
5.6	Diffuusio, ristikontaminaatio ja adsorptio/desorptio materiaaliin	39
5.7	C-kisko	40
5.8	Kylmänkestävyys ja murtuminen	42
5.9	Muut yhdisteet	44

6	Päätelmät	47
	Lähteet	49
	Liite. Ajo-ohjelmat	

Lyhenteet

AMPAC	Kaksoiskerroksinen palojätepussi, jossa päällimmäinen kerros nylonia ja toinen kerros polyakrylinitriilin, metakrylaatin ja butadienin sekoitusta.
C-kisko	Pussin väliaikainen pikasulkija
C9-C22	Kaasuöljyn diesel- tai polttoöljytuotteet
EI	(<i>Electron Ionization</i>) Elektroni-ionisaatio
FID	(<i>Flame Ionization Detector</i>) Liekki-ionisaatiodektonori
GC	(<i>Gas chromatography</i>) Kaasukromatografi
HS	(<i>Headspace</i>) kaasutila-tekniikka
KRP	Keskusrikospoliisi
MS	(<i>Mass spectrometry</i>) Massaspektrometri
m/z	(<i>Mass-to-charge ratio</i>) massa-varaus -suhde
pa	Pro analysis
RTL	Rikostekninen laboratorio
TAME	2-metoksi-2-metyyllibutaani

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Keskusrikospoliisin (KRP) Rikosteknisen laboratorion (RTL) kemian linjan kemiallisen palonsyytutkinnan työryhmässä syksyllä 2013.

Työn tarkoituksena oli testata ja validoida uusi palojätepussimateriaali. Materiaalin tulisi soveltua palojätenäytteiden säilytykseen ja analysointiin akkreditoidulla menetelmällä paremmin kuin nykyinen nylon-materiaali. Nylon-palojätepussi on ollut tähän asti yksi parhaista testatuista palojätteen säilytysmateriaaleista, mutta viime vuoden sisällä on huomattu, että nylon-pussin läpi tapahtuu tutkittavien yhdisteiden diffuusiota. Pussimateriaali on ollut yli 20 vuotta käytössä palojätenäytteiden pakkaamisessa. Todennäköisesti pussin valmistaja on muuttanut valmistusprosessia, mikä on heikentänyt materiaalin ominaisuuksia pidättää palavia nesteitä. Tämä on aiheuttanut löydösten vähene-
misen. Näytteiden välillä ei kuitenkaan ole todettu ristikontaminaatiota.

Palonsyytutkinnassa etsittävien yhdisteiden määrä on vähäinen, minkä vuoksi on tärkeää, että kerätyt palojätenäytteet säilyvät niille tarkoitetussa pakkauksessa riittävän kauan ja mahdollistavat analysoinnin *headspace* (HS)-tekniikalla. HS-analyysi vaatii näytteiden lämmittämistä riittävän korkeassa lämpötilassa, jotta palaviksi nesteiksi luokiteltavat aineet siirtyvät pakkausmateriaalin ilmatilaan.

Pussien heikkoutena on niiden rikkoutuminen terävien näytteiden kuljetuksessa. Niiden käyttö mahdollistaa kuitenkin monipuolisen näytemateriaalin taltioimisen sekä helpottaa kuljetusta. Läpinäkyvän materiaalin vuoksi voidaan myös arvioida, mitä näytepussi sisältää ja ottaa se huomioon analysoinnissa tai tulosten tulkinnessa. Lasiastiat tai peltipurkit voisivat olla tiiviimpiä, mutta lasiastiat rikkoutuvat helposti ja peltipurkeista ei nähdä näytteen sisältöä. Tämä voi aiheuttaa vaaratilanteita, mikäli palojäte sisältää jotain räjähdysherkkää kuten spraypulloja. Metall- ja lasipurkkien ongelmana on myös HS-näytteen otto lasi- tai metallikannen läpi.

Muutama vuosi sitten markkinoille on tullut uusi palojätepussimateriaali AMPAC, joka on jo käytössä monissa Euroopan rikoslaboratorioissa. Kansainvälisten tutkimusten mukaan AMPAC-materiaali pidättää palavia nesteitä jopa neljä kuukautta, ei aiheuta ristikontaminaatiota eikä tuota haittaavaa taustamatriisia [3, 8].

Mikäli myös RTL:ssä siirrytään käyttämään uutta AMPAC-materiaalia, joudutaan tekemään joitakin muutoksia nykyiseen palavien nesteiden tunnistusmenetelmään. Palojätenäytteet analysoidaan akkreditoitujen työohjeiden RLAB-PKEM1A, RLAB -PKEM2A ja RLAB-PKEM5 mukaisesti. Näihin menetelmiin kuuluu näytepussien lämmitys lämpökaapissa 100 °C:ssa 45 minuuttia ja näytteenotto *HS*-tekniikalla. Valmistajan antamien tietojen mukaan AMPAC-materiaalin lämmönkestoalue on 50 - 80 °C. Tarkoituksena oli testata, soveltuuko 80 °C:n lämmitys raskaimpienkin palaviksi nesteiksi luokiteltavien aineiden tunnistukseen.

Syy miksi Suomessa ei ole siirrytty AMPAC-pussien käyttöön on ollut se, ettei kansainvälisesti ole tutkittu materiaalin soveltuvuutta *HS*-analysointiin. Toinen tärkeä syy on ollut se, että pussien sulkeminen kuumasaumaamalla ei ole mahdollista palopaikoilla. Nyt on kehitetty nopea tapa sulkea pussit C-kiskolla. C-kiskot mahdollistavat pussien sulkemisen palopaikoilla ilman sähköä.

2 Teoria

2.1 Palonsyytutkinta

Poliisit keräävät palojätenäytteet palopaikoilta, pakkaavat ne ja lähettävät tutkittaviksi RTL:ään. Koska poliisi suorittaa näytteenoton ja lähettämisen tutkittavaksi, saattaa näytteiden taltioinnin ja analysoinnin välinen aika vaihdella riippuen siitä, mistä päin Suomea palojätenäytteet on lähetetty. Näytteenottoa tulee valita huolella mahdollisen palavan nesteen löytämiseksi. Tutkittavien yhdisteiden riittävän saannon varmistamiseksi tulisi näytettä olla noin 1 - 2 l ja näyte tulisi pakata sekä säilyttää oikein.

Nykyiset nylon-pussit suljetaan solmimalla ja lisäämällä nippuside solmun alle, jotta pussi olisi mahdollisimman tiivis. AMPAC-pussit kuusasaumataan kiinni, mikä varmistaa pussin tiiveyden. Palopaikoilla olosuhteet voivat olla vaikeat ja käytettävissä ei ole sähköä, joka mahdollistaisi kuusasaumaajan käytön. AMPAC-pusseille on mahdollista käyttää myös helpokäyttöistä C-kiskoa, joka soveltuu väliaikaiseksi pussin sulkijaksi.

Kemiallisessa palonsyytutkinnassa havaitaan palavien nesteiden jäämiä, ja niiden perusteella pitää myös tunnistaa kaupallinen tuote, jolloin voidaan todistaa palon sytytetyn tahallisesti. Palokohteessa, esimerkiksi autotallissa säilytetään monia palaviksi nesteiksi luokiteltavia tuotteita. Tämän vuoksi on tärkeää todentaa, ettei jokin palava neste kuulu kohteeseen vaan se on tuotu sinne sytytystarkoituksessa. Tuotteiden tunnistamista varten RTL:n on koottu oma laaja vertailuainekokoelma, joka sisältää noin 500 tuotetta. Tuotteet analysoidaan sekä GC-FID:llä ja GC-MS:llä ja kromatogrammit vietään vertailuainekokoelman tietokantaan. Tuotteista kirjataan valmistajat ja kuvataan tuotteet. Koska palokohteet saattavat sisältää monenlaista materiaalia, on myös taustamatriisikokoelma tarpeellinen [1.]

2.2 Kaasukromatografia FID- ja MS-detektorilla

Kromatografia on fysikaalinen erotusmenetelmä, missä yhdisteet jakautuvat kolonnissa kahden faasin välillä. Näistä kahdesta faasista toinen on liikkuva faasi ja toinen stationäärifaasi. Kaasukromatografiassa kapillaarikolonnin sisäpinnalla oleva stationäärifaasi on joko kiinteä tai nestepolymeeri ja liikkuvana faasina on kaasu. Kantajakaasun mukana kulkeutuvat yhdisteet erottuvat kolonnissa ja erottumista kuvataan retentioajal-

la. Kaasukromatografia käytettäessä näytteenä olevien yhdisteiden tulee höyrystyä injektorin lämpötilassa [2, s. 5.]

Työssä käytettiin pääosin kaasukromatografia-liekki-ionisaatiodetektoria (Flame Ionization Detector, GC-FID). Liekki-ionisaatio on yleisimmin käytössä oleva detektori. sen toiminta perustuu liekin sähkönjohtokyvyn lineaariseen muuttumiseen ainemäärän suhteen, detektorin havaitessa ionisoituja yhdisteitä. Yhdisteet ionisoidaan vetyilmaliekissä [2, s. 114.]

Muutamia näytteitä ajettiin myös kaasukromatografia-massaspektrometrillä (GC-MS). Massaspektrometriassa ionisaatiolle on useita vaihtoehtoja, yksi yleisimmistä on elektroni-ionisaatio (Electron Ionization, EI). Kolonnin läpi kulkeutunutta näytekäasua pommitetaan filamentista irtoavilla elektroneilla, jotka ionisoivat näytekäasun. Massa-analysaattorin tehtävä on erottaa syntyneet ionit massa-varaus (m/z) -suhteen mukaan. Käytetyssä kvadrupolilaitteistossa tämä tapahtuu neljän metallisauvan avulla, joiden välille syntyy sähkökenttä [2, s. 40.]

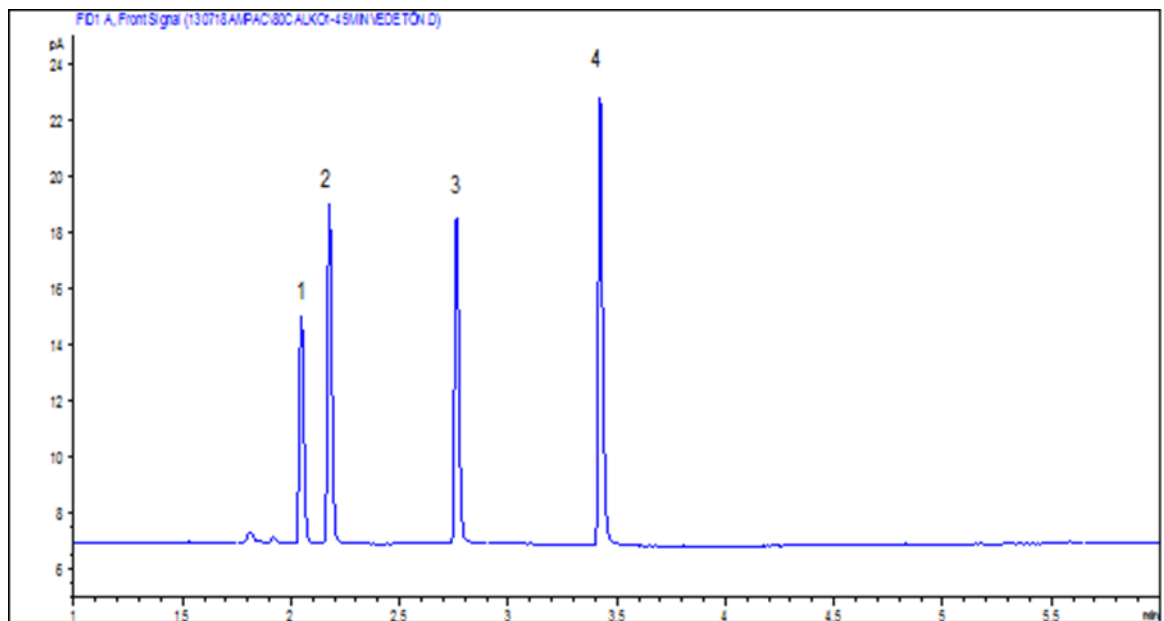
2.3 Tutkittavat aineet

Palavia nesteitä sisältäviä kaupallisia tuotteita on lukuisia; alifaattisia ja aromaattisia hiilivetyjä, alkoholeja, eettereitä sekä estereitä. Näytteiksi valittiin kaksi alkoholi-ke-toniseosta, joista toinen sisältää kolmea alkoholia ja ketonin (Alko-seos). Toinen seos sisältää yhden ketonin ja kaksi alkoholia (Alko2-seos). Muita tutkittavia näytteitä olivat moottoribensiini E10 (Teboil) ja kaasuöljy kesälaatu (Teboil). Tuotteiden tunnistus perustuu kromatogrammin profiiliin ja komponenttien retentioaikoihin.

AMPAC-materiaalia on testattu kansainvälisesti moottoribensiinillä, etanolilla ja kaasuöljyllä. Testeihin valittiin samoja yhdisteitä, jotta tuloksia voitiin verrata [3; 4.]

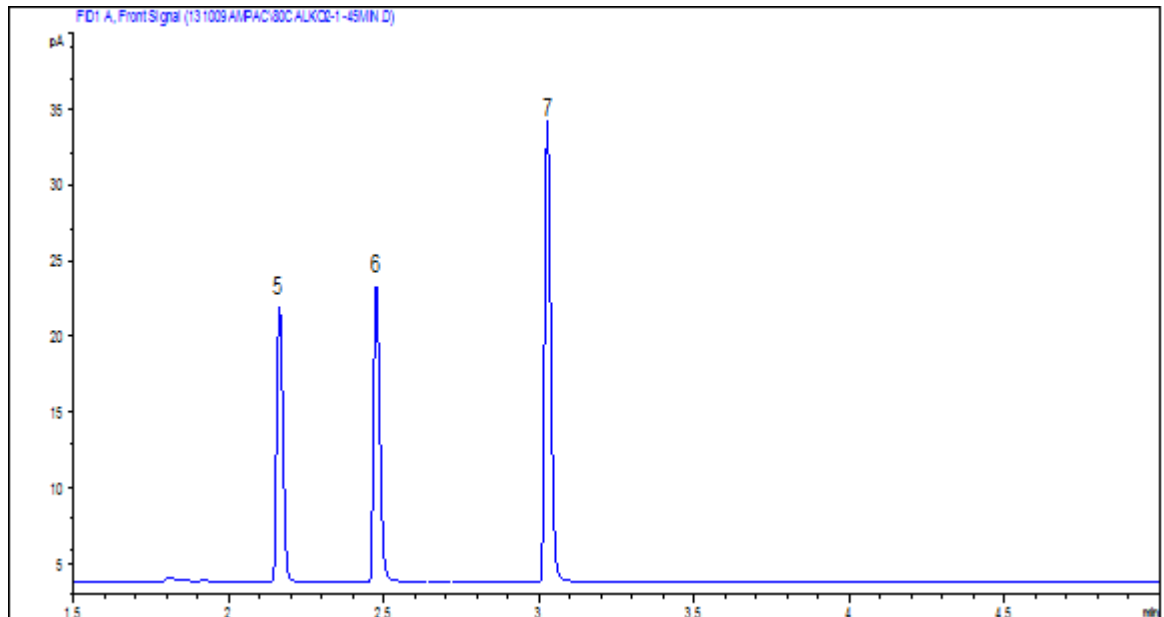
2.3.1 Alkoholi-ketoniseos

Alkoholi-ketoniseos sisältää poolisia yhdisteitä. Seos muodostuu kahdesta suoraketjuisesta alkoholista sekä haarautuneista alkoholista ja ketonista (etanoli, 2-propanoli, butanoni ja 1-butanoli). Etanoli diffundoituu vanhasta nylon-pussista helposti. Suomessa etanoli on tärkeä etsittävä yhdiste, koska sitä sisältäviä kaupallisia tuotteita on myynnissä runsaasti (esimerkiksi jäänestoaineet). Kuvassa 1 kromatogrammi alkoholi-ketoniseoksesta ja piikkien retentioajat [1.]



Kuva 1. Alko-seos 1. etanoli (2,05 min); 2. 2-propanoli (2,17 min); 3. butanoni (2,76 min) ja 4. 1-butanoli (3,42 min).

Myöhemmin toiseksi testattavaksi alkoholi-ketoniseokseksi valittiin Alko2-seos, joka muodostuu haarautuneesta ketonista ja alkoholista sekä suoraketjuisesta alkoholista (asetoni, 1-propanoli ja isobutanoli). Kuvassa 2 kromatogrammi Alko2-seoksesta sekä piikkien retentioajat.



Kuva 2. Alko2-seos 5. asetoni (2,17 min); 6. 1-propanoli (2,48 min) ja 7. isobutanoli (3,03 min).

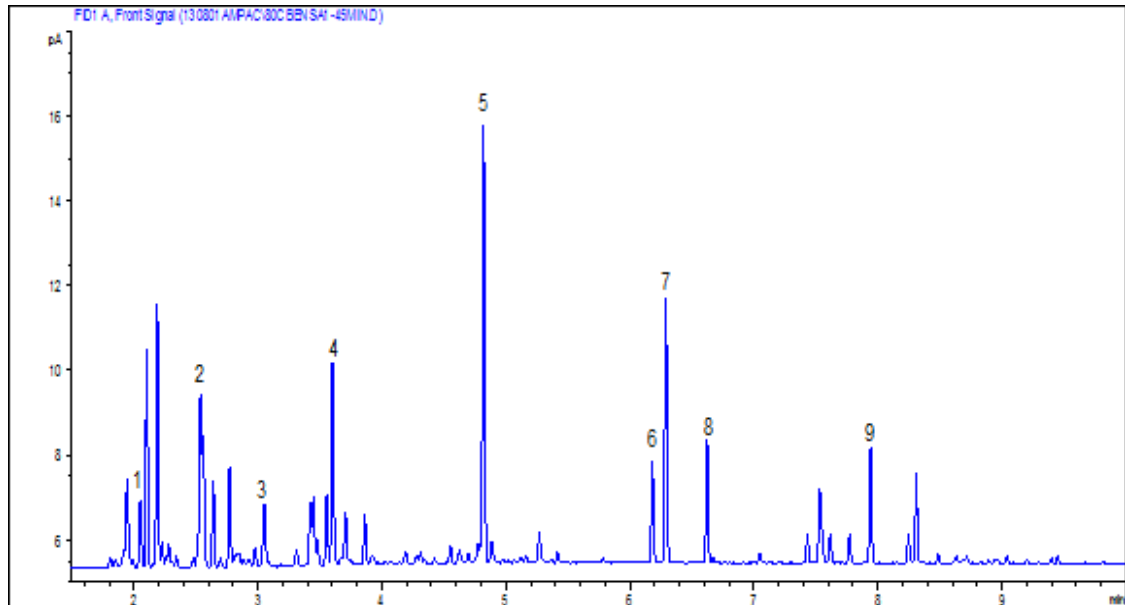
2.3.2 Moottoribensiini

Moottoribensiini on pääkomponenteiltaan aromaattinen hiilivetyseos. Suomessa moottoribensiini on hyvin tasalaatuista. Moottoribensiiniin lisätään hapettajia vähentämään pakokaasujen mukana vapautuvia hiilimonoksideja. Moottoribensiiniin lisättävien hapettajien käyttöä ei ole säännöstelty, minkä vuoksi niiden käyttö tuotteessa vaihtelee. Taulukossa 1 on esitetty Suomessa käytettäviä hapettajia. Työssä käytetty moottoribensiini sisälsi etanolia ja TAME:a hapettajina [5.]

Taulukko 1. Suomessa moottoribensiinin hapettajina käytettyjä yhdisteitä [6].

Hapettajia	
Eetterit	
ETBE	2-etoksi-2-metyylipropaani
MTBE	2-metoksi-2-metyylipropaani
TAAE	2-etoksi-2-metyylibutaani
TAME	2-metoksi-2-metyylibutaani
Alkoholit	
EtOH	Etanoli
MeOH	Metanoli

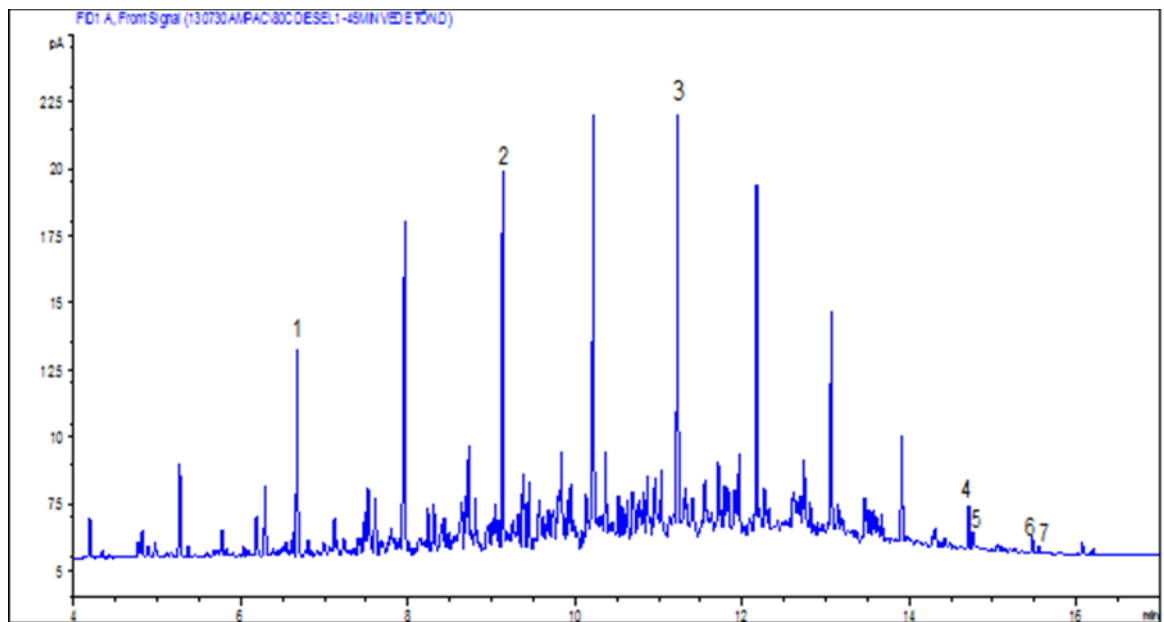
Suomessa on myynnissä paljon liuotinaiteita, joissa esiintyy moottoribensiinin raskaimpia yhdisteitä, `bensan häntä`. Moottoribensiinin tunnistus perustuu sen profiiliin sekä hapettajien tunnistukseen, piikit 1 ja 4, GC-MS:llä. Kuvassa 3 moottoribensiinin kromatogrammi ja piikit retentioaikoineen.



Kuva 3. Moottoribensiini 1. etanoli (2,05 min); 2. 2-metyylipentaani (2,53 min); 3. metyylisyklopentaani (3,05 min); 4. TAME (3,60 min); 5. tolueni (4,82 min); 6. etyylibentseeni (6,18 min); 7. o-ksyleeni (6,29 min); 8. p-ksyleeni (6,60 min); 9. 1,3,5-trimetyylibentseeni (7,94 min).

2.3.3 Kaasuöljy

Kaasuöljy on alifaattinen hiiliveteyseos, jonka kaupallisia tuotteita ovat kevyt polttoöljy ja dieselpolttoneste. Kaasuöljyllä seurattavia yhdisteitä ovat C9, C11, C13, C17, pristane, C18 ja fytane, mitkä on esitetty kuvassa 4. Kaasuöljyn tunnistus perustuu sen profiiliin sekä C17:n (4), pristanen (5), C18:n (6) ja fytanen (7) piikkien erottumiseen.



Kuva 4. . Kaasuöljy 1. C9 (6,67 min); 2. C11 (9,13 min); 3. C13 (11,22 min); 4. C17 (14,71 min); 5. pristane (14,74 min); 6. C18 (15,47 min); 7. fytane (15,55 min).

3 Materiaalit ja laitteet

Työssä käytettiin lähinnä GC-FID -laitteistoa analyysihin, muutamia näytteitä analysoitiin myös GC-MS -laitteistolla. Taulukossa 2 on työssä käytettyjen laitteiden valmistajat sekä käytetyt ohjelmistot.

Taulukko 2. Työssä käytetyt laitteet, valmistajat ja ohjelmistot.

Laite	Valmistaja/malli	Ohjelmisto
GC-FID	Agilent Technologies: kaasukromatografi 7890A, kolonni HP-5, 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m x 250 m x 0.25 m, Part#No: 19091J-433E	OpenLab Rev C.01.03
GC-MS	Agilent Technologies: kaasukromatografi 6890N, massaspektrometri 5975 Inert mass selective detector, kolonni HP-5MS, 5 % Phenyl Methyl Siloxane (30 m x 250 µm x 0,25 µm , Part# No: 19091S-433	ChemStation E.01.00.237
Lämpökaappi	Memmert	
Kuumasaumaaja	Lovero impulse bag sealer	
Pumppu	Kimmon MFG. CO. LTD.	

Taulukkoon 3 on koottu työssä käytetyt materiaalit ja analyysihin käytetyt yhdisteet.

Taulukko 3. Työssä käytetyt materiaalit ja yhdisteet.

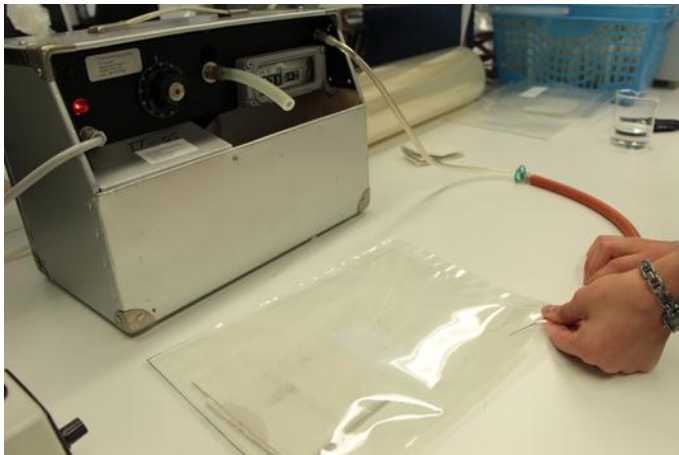
Materiaali	Valmistus/valmistaja
AMPAC-palojätepusse	AMPAC, Kaksoiskerroksinen palojätepusse, jossa päällimmäinen kerros nylonia ja toinen kerros polyakryylinitriilin, metakrylaatin ja butadienin sekoitus
Teippi palonäytepusseille	3M
Alko-seos	1 ml jokaista: etanoli (Etax, A-laatu), 2-propanoli (Riedel-deHaën, <i>pa</i> -laatu), butanoni (Riedel-deHaën, <i>pa</i> -laatu) ja 1-butanoli (Sigma-Aldric, HPLC-laatu)
Alko2-seos	1 ml jokaista: asetoni (Lab-Scan, HPLC-laatu), 1-propanoli (Merck, <i>pa</i> -laatu) ja isobutanoli (Merck, <i>pa</i> -laatu)
Moottoribensiini	Teboil E10
Diesel	Teboil kesälaatu
Dietyylieetteri	J.T.Baker, <i>pa</i> -laatu

4 Testaus ja validointi

4.1 Koejärjestelyt

AMPAC-materiaali saadaan valmistajalta rullatavarana. Materiaalista leikataan sopivan kokoisia pussiaihioita, jotka saumataan sivuilta. Saumaus on helppo suorittaa kuumasaumaajalla, joka on heti käyttövalmis. Saumaus kestää vain kolme sekuntia, jolla sinänsä ei ole merkitystä näytteen kokonaiskäsittelyajassa.

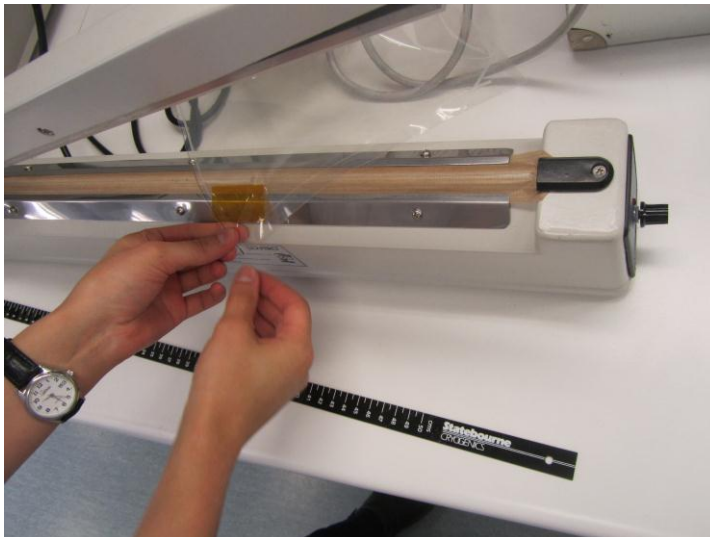
AMPAC-materiaalista valmistettiin kuumasaumaamalla pusseja, joiden tilavuus oli yli 1 l (30x23 cm). Kaikkiin pusseihin lisättiin käsipaperia. Aiemmissä validoinneissa testipusseihin on lisätty myös vettä 1 ml. Kuvassa 5 pussin tilavuus vakioitiin pumppaamalla niihin 1 l ilmaa. Jotta pussiin ei muodostuisi heikkoja kohtia, ilma pumpattiin pienestä raosta pussiin, minkä jälkeen kyseinen kohta pussissa kuumasaumattiin. Lisäys tehtiin ruiskuttamalla yhdisteseos kulmasta käsipaperille. Syntynyt reikä teipattiin väliaikaisesti ja pussin kulma kuumasaumattiin reiän jäädessä ulkoreunaan kuvan 6 mukaisesti. Kuumasaumaaja on esitetty kuvassa 7. Pusseihin lisättiin joko moottoribensiiniä tai alkoholi-ketoniseosta 1 µl, kaasuöljyä 10 µl ja muutama pussiin moottoribensiiniä 100 µl.



Kuva 5. Pussien täyttäminen litralla ilmaa pumpun avulla.



Kuva 6. Pussin saumaus: vasemmassa reunassa on rako ilman pumppausta varten ja oikean reunan kohta saumattu näytteen lisäyksen jälkeen.



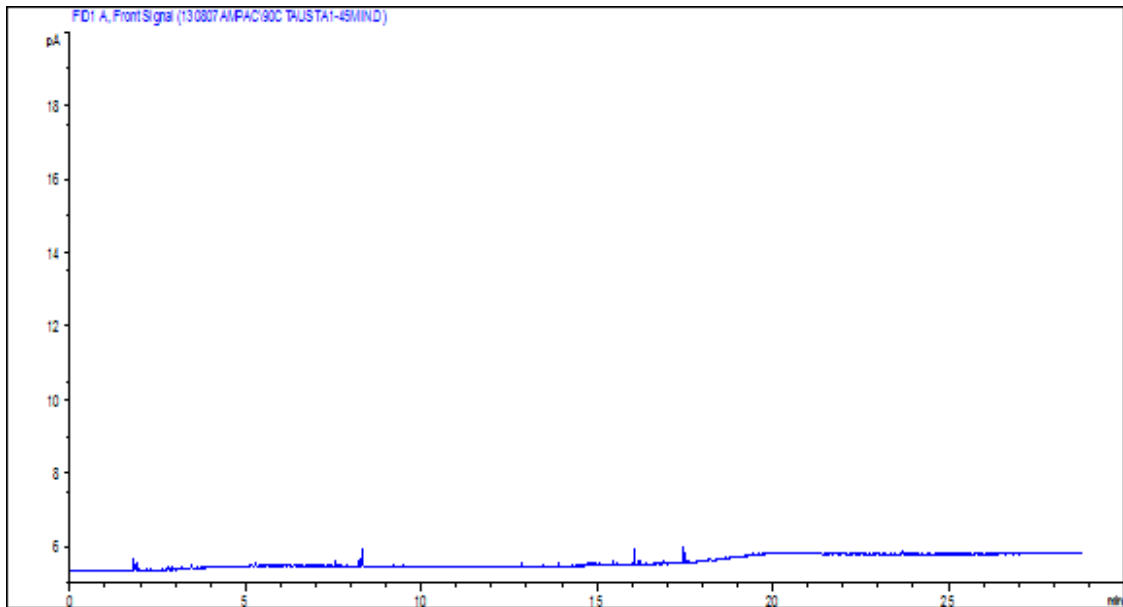
Kuva 7. AMPAC-pussin kulman kuuma saumaus.

4.2 AMPAC-materiaalille suoritettut kokeet

4.2.1 Taustamatriisi ja lämpötilankestävyys

Lämpötilatestausta oli tärkeää, sillä valmistaja on antanut AMPAC-materiaalin käyttölämpötila-alueeksi 50 - 80 °C. Validoinnin kannalta täytyy tietää pussin lämmönkestävyyden yläraja ja näytteiden tunnistamisen kannalta alaraja. Lämmönkestoa testattiin 70 °C:ssa, 80 °C:ssa ja 90 °C:ssa. Jokaista lämpötilaa varten valmistettiin kolme rinnakaista pussia, jotka sisälsivät käsipaperia ja moottoribensiiniä 1 µl tai kaasuöljyä 10 µl tai alkoholiseosta 1 µl. Pussit analysoitiin GC-FID-laitteistolla.

Lämpötilatestauksessa valmistettiin myös tyhjiä pusseja, jotka sisälsivät vain käsipaperia. Jokaista lämpötilaa varten valmistettiin kolme rinnakkaista pussia. Tuloksena saatiin AMPAC-pussin taustamatriisin muutokset lämpötilan vaikutuksena. Taustamatriisiksi saatiin joitakin yhdisteitä, joiden pitoisuus jäi 70 °C:ssa ja 80 °C:ssa alle tunnistamisrajan, kuvassa 8 on esitetty 80 °C:ssa lämmitetyn pussin tausta. Lämmitettäessä pussit 90 °C:een komponentit voimistuivat, mutta pitoisuus oli edelleen alle tunnistusrajan. Pussit, jotka oli lämmitetty 90 °C:ssa, muuttuivat kovemmiksi kuin muissa lämpötiloissa lämmitetyt. Olomuodon muutos saattaa aiheuttaa murtumia, mikä taas saattaa heikentää mittaustulosten toistettavuutta. Eräässä tutkimuksessa todettiin AMPAC-materiaalille sopivaksi lämmityslämpötilaksi 70 - 80 °C [7.]



Kuva 8. AMPAC-pussin taustamatriisi 80 °C:ssa lämmityksen jälkeen. Asteikko on valittu PKEM1-menetelmän mukaiseksi jolloin piikit jotka ylittävät 20 pA menevät GC-MS-jatkoanalyysiin.

4.2.2 Lämmitysajan testaus

Palavien nesteiden tunnistuksessa käytettävä menetelmä vaatii näytteiden lämmitystä höyrystyslämpötilaan. Palojätenäytteet analysoitiin ensin akkreditoidun työohjeen RLAB-PKEM1A mukaisesti. Menetelmään kuului näytepuskien lämmitys lämpökaapissa 100 °C:ssa 45 min ja näytteenotto *HS*-tekniikalla. Lämmitysajan testauksella haluttiin tietää ajan vaikutus yhdisteiden löydettävyyteen ja taustamatriisiin, kun lämmitysaikoina käytettiin 30 min, 45 min ja 60 min.

4.2.3 Veden vaikutus etsittävien yhdisteiden saantoon

Aikaisemmissa validoinneissa testipusseihin oli lisätty myös vettä 1 ml, minkä vuoksi veden vaikutus etsittävien yhdisteiden saantoon testattiin. Pussi valmistettiin samalla tavalla kuin normaalit näytepusset, mutta niihin lisättiin 1 ml vettä käsipaperiin imeytetynä. Näytteitä lämmitettiin 80 °C:n lämpötilassa, minkä johdosta vesi ei höyrystynyt kokonaan pussin sisätilaan, eikä näin ollen edistänyt yhdisteiden höyrystymistä. Suuri osa palonäytteistä sisältää vettä, minkä vuoksi on hyvä tietää veden vaikutus yhdisteiden saantoon.

4.2.4 Näytteen käsittelyn uusittavuus

Näytepusset, jotka oli jo analysoitu 80 °C:n lämpötilassa, analysoitiin uudelleen 80 °C:n lämpötilassa noin viikonkuluttua. Uusinta-analyysit suoritettiin GC-FID-laitteistolla PKEM1B-menetelmällä kaikille tuotteille. Joitakin näytteitä uusittiin GC-MS-laitteistolla ALKO2-menetelmällä (kaasuöljylle ja alkoholi-ketoniseokselle) ja BSIM-menetelmällä (moottoribensiinille).

Uusinnoilla testattiin näytteiden käsittelyn toistettavuutta, näytteiden säilyvyyttä pussissa sekä materiaalin kestoa useamman lämmityksen ajan.

4.2.5 Yhdisteiden säilyvyys

Säilytysajan testaus oli tärkeää, koska näin pystyttiin osoittamaan kuinka kauan näytteenotosta saadaan luotettavia tuloksia. Säilytysajoiksi valittiin 1 vuorokautta, 3 vrk, 14 vrk, 1 kk, 2 kk ja 3 kk. Näytepusset säilytettiin pähvilaatikoissa huoneenlämmössä.

Poliisin lähettäessä näytteitä analysoitavaksi on näytteiden mukana tutkimuspyyntö, jossa kerrotaan halutut analyysit sekä tulosten kiireellisyys. Pyynnöstä riippuen tuloksia voi pyytää seuraavasti: pika tuote 1 - 3 vrk, nopea tuote 14 vrk ja normaali tuote 3 kk.

Näytteitä säilytetään 4 kk lausunnon kirjoittamisesta. Kansainvälisesti materiaalin on todettu pidättävän yhdisteitä jopa 4 kk [3; 8.]

4.2.6 Yhdisteiden diffuusio, ristikontaminaatio ja adsorptio/desorptio

Pussien diffuusiotestit toteutettiin lasipurkeissa. Oli yllättävän hankalaa löytää riittävän tiivis lasipurkki, minkä vuoksi niitä testattiin useita. Purkin tiiveyttä testattaessa laitettiin purkkiin käsipaperi, johon injektoidiin 1 µl moottoribensiiniä. Purkin kanteen oli porattu reikä näytteenottoa varten. Reikä oli suljettu teipillä kannan molemmilta puolilta. Purkki suljettiin kumitiivisterenkaalla ja foliolla, joka esti kumin mahdollisen kontaminaation kuten kuvasta 10 voi nähdä. Kuvassa 9 purkki on laitettu kokonaisuudessaan AMPAC-pussin sisään, sen annettiin seistä huoneen lämmössä muutama tunti, jonka jälkeen lämmitettiin 90 °C:ssa 15 min (testaus tehtiin ennen lämpötilatestauksia, joten testattiin mahdollisimman korkeassa lämpötilassa). Yrityksistä huolimatta tiivistä purkkia ei löytynyt, joten käytettiin 3 l patenttikannellista lasipurkkia, jonka vuoto on noin 10 % kromatogrammin piikkien kokonaispinta-alasta.



Kuva 9. Koejärjestely lasipurkin vuototestiä varten.

Kuvissa 10 ja 11 nähdään diffuusiotestin toteutus. Lasipurkin sisällä on samalla tavalla kuin muissakin testinäytteissä valmistettu pussi. Kuvassa 11 nähdään kanteen porattu reikä ja teippaus molemmilta puolilta. Näyte otettiin lasipurkin sisältä, välitilasta, varoen rikkomasta sisällä olevaa pussia neulalla.



Kuva 10. Koejärjestely AMPAC-pussin diffuusiotestiin.



Kuva 11. Pussi lasipurkin sisällä. Kannen tiivistää kumiiviste ja folio. Kanteen oli porattu reikä HS-näytteen ottoa varten.

Lasipurkin vuodon takia tehtiin tuplapussit varmistamaan diffuusiotestejä. Kuvassa 12 näkyy tuplapussin valmistus. Normaalisti valmistettu näytepussi laitettiin isomman AMPAC-pussin sisään ja isomman pussin sisälle lisättiin 1 l ilmaa. Mittaus tapahtui pussien välitilasta.



Kuva 12. AMPAC-pussin diffuusiotesti tuplapussimenetelmällä, jolloin näyte otetaan pussien väliin jäävästä välitilasta.

AMPAC-pussin diffundoituminen testattiin säilyvyystestien yhteydessä 14 vrk ja 1 kk sekä 2 kk säilytetyillä diffuusionäytteillä. Mahdollinen diffuusio analysoitiin myös kahden pussin välistä samoilla säilytysajoilla. Diffuusiota on tutkittu kansainvälisesti melko kattavasti ja diffuusiota ei ole todettu [3; 4; 7; 8.]

Ristikontaminaatio

Pussien säilytys tapahtui pahvilaatikoissa. Näytteiden lisäksi mukaan laitettiin kaksi tyhjää blank-pussia, jotka sisälsivät vain käsipaperin. Näistä blank-pusseista mitattiin, onko muista pusseista siirtynyt yhdisteitä tyhjään pussiin

Laatikoissa oli aina kolme rinnakkaista näytettä ja kaksi blank-pussia (laittehäiriöiden vuoksi tuplapussit varmistamassa analyysien onnistuminen). Blank-pusseja säilytettiin 1 kk ja 3 kk säilyvyysajan laatikoissa. Ristikontaminaatiota on tutkittu kattavasti kansainvälisesti, eikä sitä ole todettu [3; 4; 8.]

Adsorptio

AMPAC-pusseja, joissa oli ollut testiliuosnäytteitä, huuhdeltiin eetterillä, näin varmistettiin siitä, ettei materiaali sido itseensä komponentteja. Kahdeksan näytepussia huuhdeltiin eetterillä ja analysoitiin PKEM5-menetelmällä. Pussia huuhdeltaessa eetterillä, muuttui pussi valutusalueelta sameaksi. Vertailunäytteeksi analysoitiin myös tyhjä pussi huuhtelemalla eetterillä. Huuhteluun käytetystä eetteristä ei löydetty tutkittavia yhdisteitä. Myöskään pussimateriaali ei heikentynyt käsittelyssä. Yhdisteiden adsorptiota pakkausmateriaalin pinnalle on tutkittu kansainvälisesti ja materiaali on todettu adsorptiovapaaksi [3.]

4.2.7 C-kiskon käyttö pussin sulkemiseen

Yksi syistä, minkä takia AMPAC-materiaaliin ei ole siirrytty, on ollut se, ettei tarjolla ole ollut käytännöllistä ratkaisua pussin sulkemiseen palopaikoilla. Pussia ei voi solmia sen kovuuden vuoksi, eikä käytössä oleva teippi kestä pakkasta. Nyt markkinoille on tullut C-kisko, joka mahdollistaa pussin nopean sulkemisen palopaikalla.

Testauksessa selvitettiin minkä aikarajan sisällä poliisien on kuumasaumattava näytepussit näytteen keräyksestä. Säilytysajoiksi valittiin 1 vrk, 2 vrk ja 3 vrk. Hollannista annettujen ohjeiden mukaan C-kiskolla sulkemisen jälkeen pussi tulisi saumata vuorokauden [3] sisällä näytteen keräämisestä. Kuitenkin 24 h:n aikaraja on liian lyhyt maakuntien poliisilaitoksille, minkä vuoksi säilytystä testattiin 3 vrk:n asti. C-kiskoja säilytettiin myös pakkasessa varmistukseksi siitä, että ne toimivat myös talvella.

C-kiskojen uudelleenkäyttö varmistettiin huuhtelemalla kiskoja eetterillä ja analysoimalla käytetty eetteri PKEM5-menetelmällä. Kuvassa 13 on C-kiskolla suljettu testipussi.



Kuva 13. AMPAC-pussi suljettuna C-kiskolla.

4.2.8 Kylmänkestävyys ja murtuminen

AMPAC-materiaalin pakkasenkestävyys testattiin säilyttämällä materiaalia ennen pussien valmistusta pakastimessa yön yli. Näytepusseja valmistettiin ja analysoitiin heti sekä 1 vrk:n ja 2 vrk:n että 3 vrk:n huoneenlämpötilassa säilytyksen jälkeen. Tehtiin myös valmis näytepusseja, jota säilytettiin pakastimessa, ja analysoitiin pussi pakastimesta oton jälkeen (valmis). Testaukseen käytettiin samoja tuotteita kuin edellisissä säilyvyystesteissä. Tällä pyrittiin varmistamaan AMPAC-materiaalin sopivuus Suomen sääoloihin.

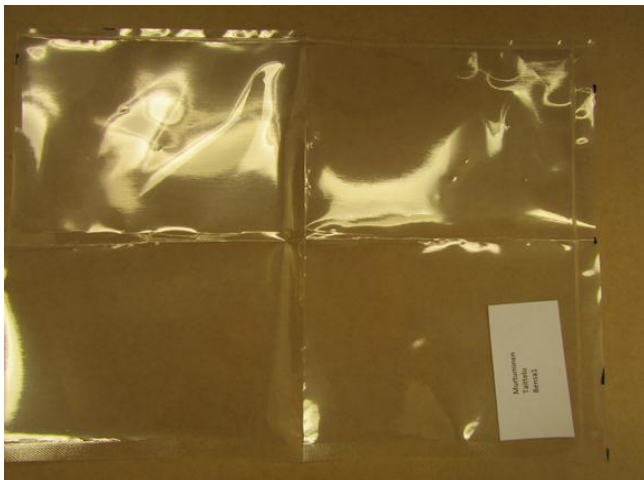
AMPAC on kovaa ja melko taipumatonta, joten sen kestävyttä verrattiin edelliseen nylon-pussimateriaaliin. AMPAC-materiaalin kestävyttä testattiin pussia auki rullaamalla, taittelemalla ja säilyttämällä kulmikasta esinettä pussissa.

AMPAC-materiaalista valmistettua pussia auki rullatessa pussin saumat aukesivat helposti ja ne jouduttiin saumaamaan uudestaan. Yhteen pusseista tuli reikä, minkä johdosta se tyhjeni ilmasta. Pusseihin lisättiin käsipaperia ja 1 µl moottoribensiiniä. Kuvassa 14 on AMPAC-pussi auki rullattuna ja rullauksen jälkeen suoristettuna.



Kuva 14. AMPAC-pussin kestävyystesti pussia auki rullaamalla.

Kuvassa 15 on AMPAC-pussi taiteltuna. Tarkoituksena oli selvittää, onko mahdollista säilyttää AMPAC-materiaalia taiteltuna poliisin tekniikan autoissa vai täytyykö materiaali säilyttää taittumattomana esimerkiksi jonkinlaisen rullan päälle rullattuna, jolloin materiaaliin ei tulisi taitoksia. Taitelluista pusseista valmistettiin näytepusseja, joihin lisättiin käsipaperia ja 1 μ l moottoribensiiniä.



Kuva 15. AMPAC-pussin kestävyystesti pussia taittelemalla.

Palojättenäytteet saattavat sisältää mitä erilaisimpia esineitä kuten nauvoja sisältäviä laudanpaloja yms. Tämän vuoksi on tärkeää tietää, minkälaista rasitusta AMPAC-materiaali kestää sisäpuolelta. Pusseihin lisättiin kulmikas kappale, kuten kuvassa 16, käsipaperia ja 1 μ l moottoribensiiniä. Pusseja käsiteltiin voimakkaasti aiheuttaen murtumajälkiä pussin sisäpintaan.



Kuva 16. AMPAC-pussin kestävyystesti, kun sisällä kulmikas esine.

4.2.9 Kyky pidättää muita yhdisteitä

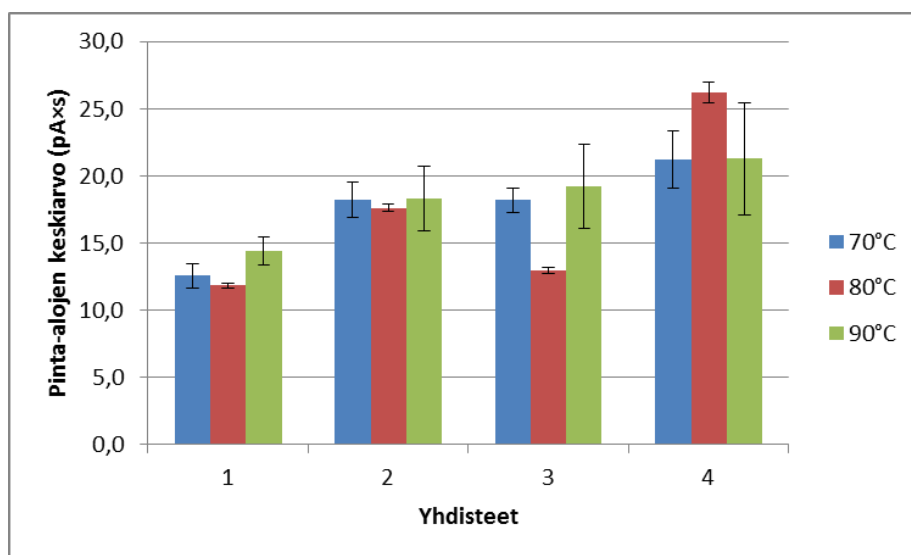
Palonsyytutkijoiden ENFSI-työryhmän kokouksessa lokakuussa 2013, tuotiin esiin AMPAC-materiaalin mahdollinen heikentynyt kyky pidättää joitakin yhdisteitä; mm. asetonia. Tämän vuoksi tehtiin koesarja uudella alkoholi-ketoniseoksella (Alko2-seoksella), joka sisälsi asetonia, 1-propanolia ja isobutanolia. Näiden yhdisteiden saanto AMPAC-pussissa mitattiin 1 vrk:n, 3 vrk:n ja 14 vrk:n säilytyksen jälkeen.

5 Tulokset

5.1 Taustamatriisi ja lämpötilankestävyys

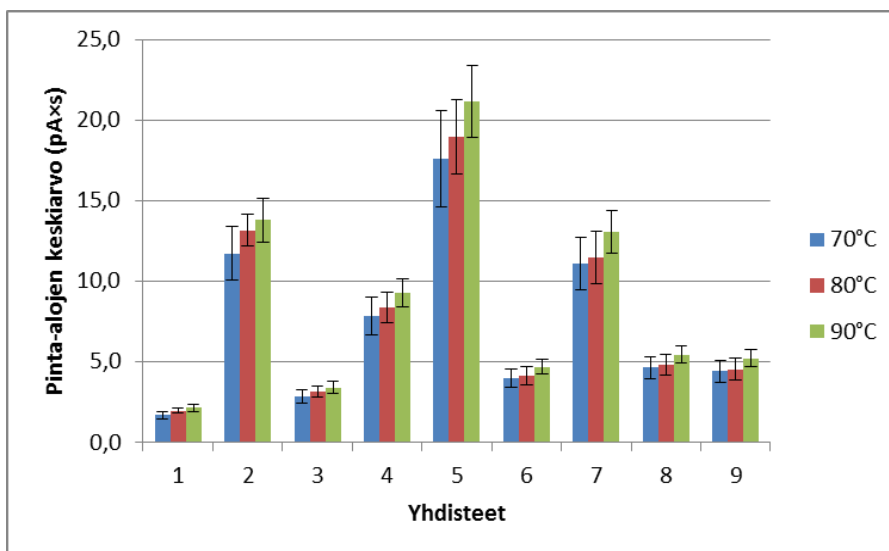
Jokaista lämpötilaa varten valmistettiin kolme rinnakkaista pussia, jotka sisälsivät käsi-paperia ja moottoribensiiniä 1 µl, kaasuöljyä 10 µl tai alkoholiseosta 1 µl.

Alkoholi-ketoniseoksella saatiin lähes sama tulos kaikilla lämpötiloilla. Kuvasta 17 nähdään, että 1-butanolilla (4) paras vaste saatiin 80 °C:ssa, kun taas butanonilla (3) huonoin vaste 80 °C:ssa. Huomattavasti pienin keskihajonta saatiin 80 °C:ssa.



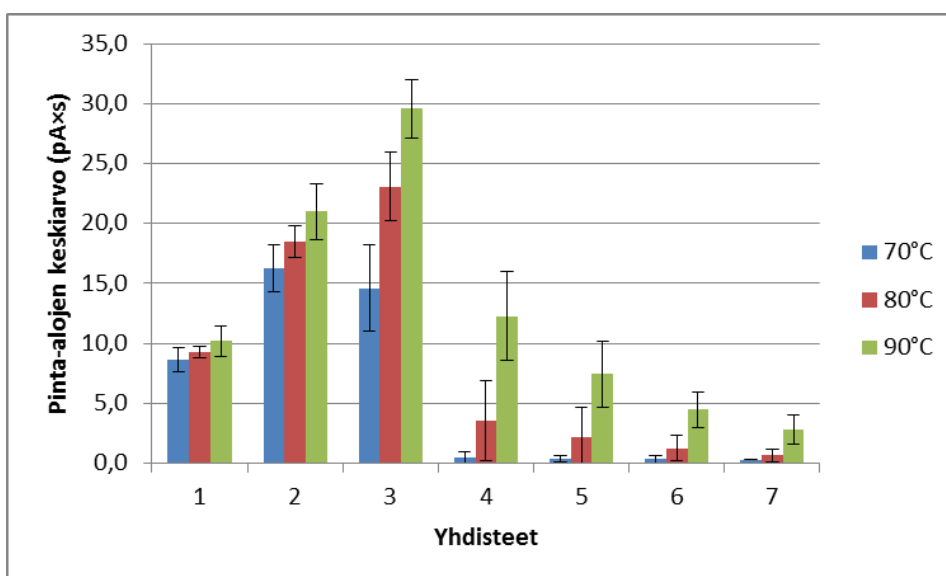
Kuva 17. Alkoholi-ketoniseoksen vaste ja RSD (n=3) komponentteittain lämpötilatestauksessa.

Moottoribensiini oli helposti tunnistettavissa kaikissa lämpötiloissa. Moottoribensiinin suhteellinen keskihajonta oli pienintä 90 °C:ssa lämmitettyjen näytteiden kohdalla (kuva 18).



Kuva 18. Moottoribensiinin vaste ja RSD (n=3) komponenteittain lämpötilatestauksessa.

Kaasuöljyllä lämpötiloilla 70 °C ja 80 °C oli C17 (4) ja pristane (5) sekä C18 (6) ja fyta-
ne (7) juuri ja juuri nähtävissä, kun taas 90 °C:ssa kyseisellä pitoisuudella komponentit
erottuivat hyvin. Vastaavasti näiden komponenttien keskihajonta on suuri alemmilla
lämpötiloilla. Kevyillä yhdisteillä vaste on suhteellisen hyvä kaikissa lämpötiloissa kes-
kihajonnan ollessa hyvä (kuva 19). Raskailla yhdisteillä C17, pristane, C18 ja fytanella
integroititulosten suhteellinen vaihtelu on suurta johtuen näiden komponenttien todella
pienistä pitoisuuksista. 80 °C:n lämpötilassa voidaan kaasuöljy tunnistaa, mutta tunnis-
tus riippuu näytteen pitoisuudesta. Kaasuöljyn tunnistukseksi käytetään nykyisen me-
netelmän mukaan täydentävää eetteriuuttoa *HS*-tekniikan lisäksi.

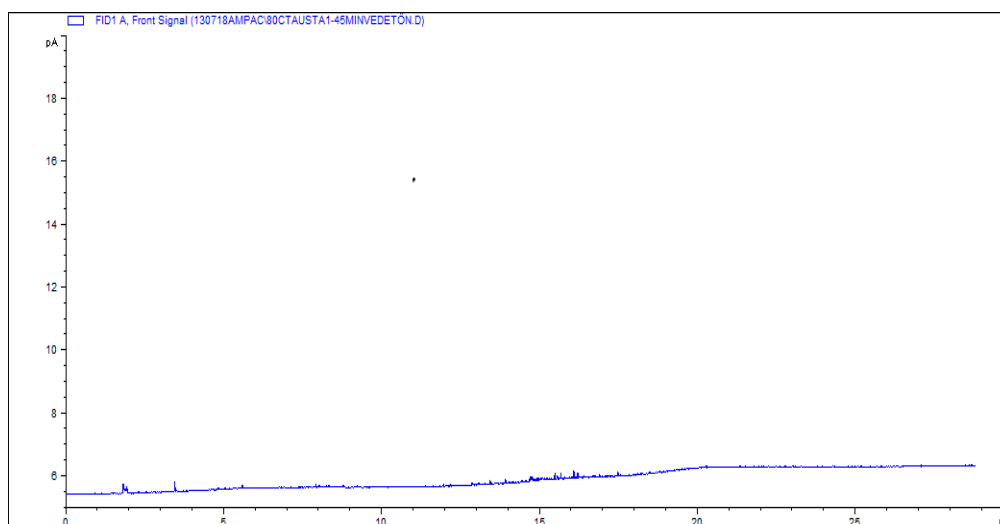


Kuva 19. Kaasuöljyn vaste ja RSD (n=3) komponenteittain lämpötilatestauksessa.

Menetelmän lämpötilaksi valittiin 80 °C, sillä 90 °C voi olla liian korkea kevyille yhdisteille ja 70 °C on liian matala raskaimmille yhdisteille.

AMPAC-pussin lämpötilakestävyys testattiin kolmessa eri lämpötilassa: 70 °C, 80 °C ja 90 °C. Jokaista lämpötilaa varten valmistettiin kolme rinnakkaista pussia, jotka sisälsivät vain käsipaperia. Tuloksena saatiin AMPAC-pussin taustamatriisin muutokset lämpötilan vaikutuksena.

Taustamatriisiksi saatiin joitakin yhdisteitä, joiden pitoisuus jäi 70 °C:ssa ja 80 °C:ssa alle 2 pA (kuva 20). Lämpötilan ollessa 90 °C komponentit voimistuivat, mutta pitoisuus oli edelleen alle tunnustusrajan. Pussit, jotka oli lämmitetty 90 °C:ssa, muuttuivat kovemmiksi kuin muissa lämpötiloissa lämmitetyt. Olomuodon muutos saattaa aiheuttaa murtumia, mikä saattaa heikentää mittausten toistettavuutta. AMPAC-materiaali soveltuu kaikille testatuille lämpötiloille taustamatriisinsa puolesta.

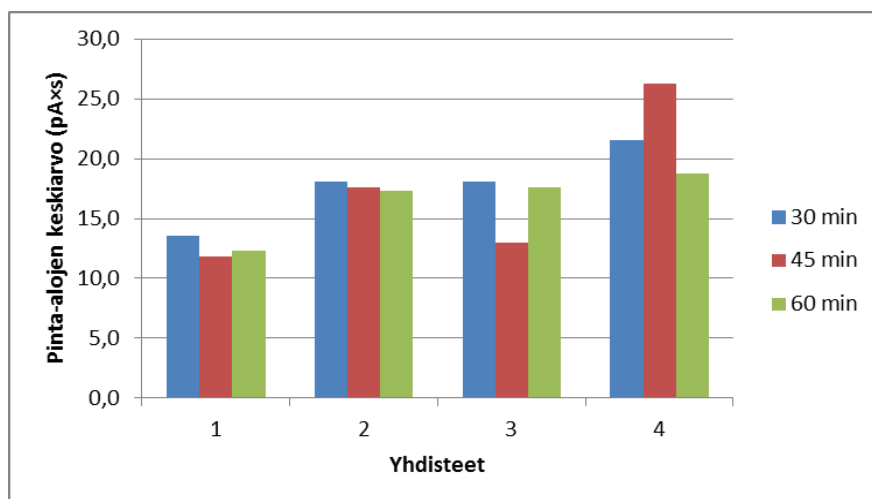


Kuva 20. Tausta 80 °C:ssa lämmityksen jälkeen. Asteikko on valittu PKEM1-menetelmän mukaiseksi, jolloin piikit jotka ylittävät 20 pA menevät GC-MS-jatkoanalyysiin.

5.2 Lämmitys aika

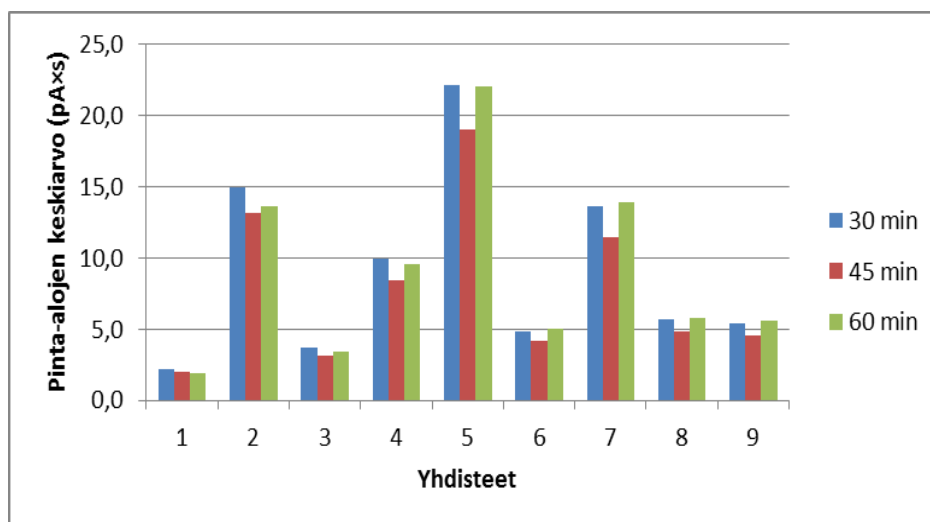
Validoinnissa testattiin lämmitysajan vaikutusta yhdisteiden löydettävyyteen ja taustamatriisiin. Lämmitysajoina käytettiin 30 min, 45 min ja 60 min.

Alkoholiketoni-seoksella lämmitysajalla ei ole suurta vaikutusta kuten kuvasta 21 nähdä.



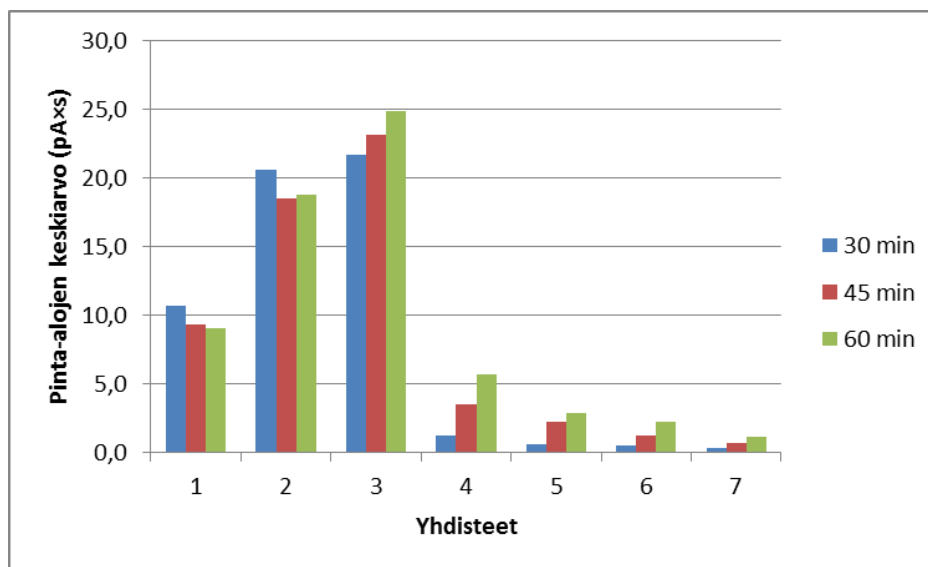
Kuva 21. Alkoholiketoni-seoksen vaste komponenteittain eri lämmitysajoilla.

Moottoribensiinillä lämmitysajalla ei ole suurtakaan merkitystä sillä se on helposti tunnistettavissa kaikissa lämpötiloissa (kuva 22).



Kuva 22. Moottoribensiinin vaste komponenteittain eri lämmitysajoilla.

Kaasuöljylle pidempi lämmitysaika selvästi nosti C17:n (4) ja pristanen (5) sekä C18:n (6) ja fytanen (7) pitoisuuksia suhteessa muihin komponentteihin kokonaispitoisuuden noustessa vain vähän. Kuvasta 23 huomataan, että 30 minuutin lämmityksellä kaasuöljyn komponenttien vasteet jäivät pienemmiksi varsinkin raskailla komponenteilla.



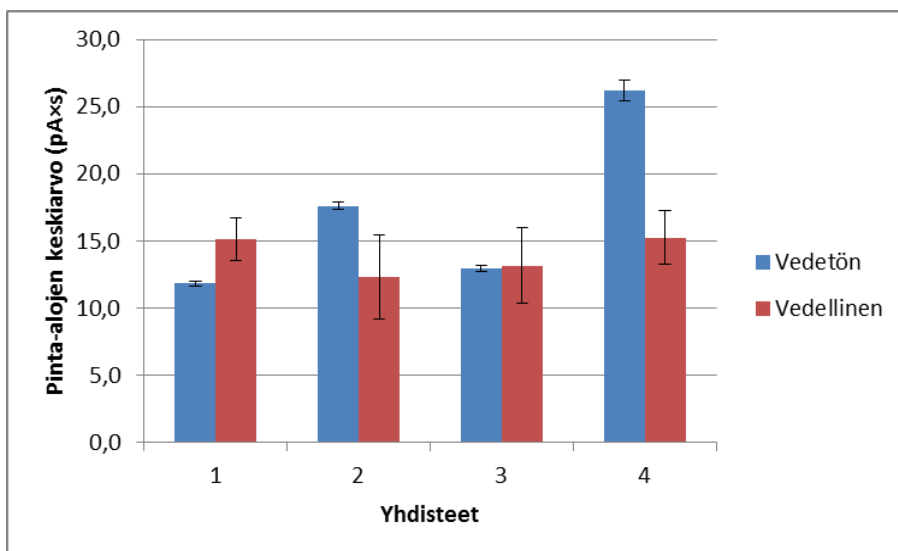
Kuva 23. Kaasuöljyn vaste komponenteittain eri lämmitysajoilla.

Vaikka 60 min lämmitysajalla saatiin parempi vaste useimmille yhdisteille, se menetettiin alkoholien saannoissa. Kansainvälisesti on todettu lämmitysaikan lisäävän taustamatriisia. Näin ollen perusolosuhteiksi valittiin lämmitys 80 °C:ssa ja 45 min.

5.3 Veden vaikutus

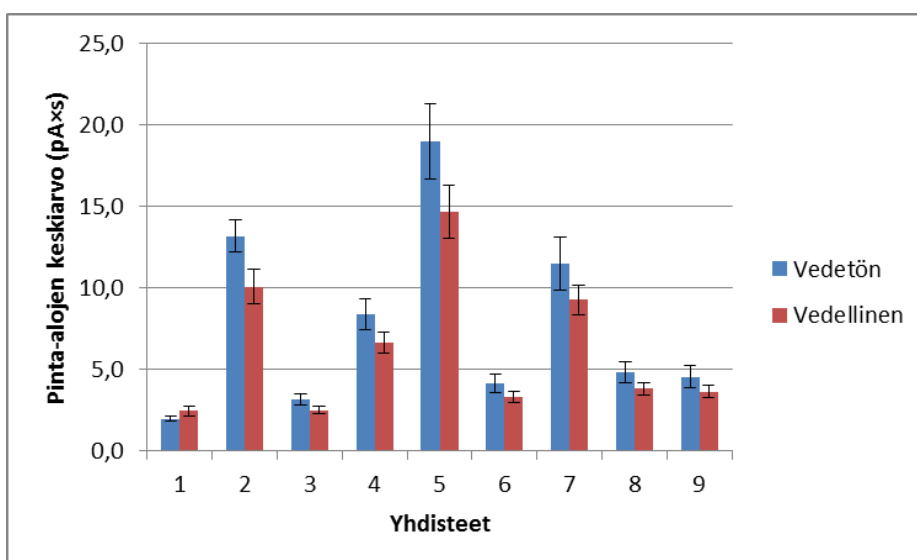
Veden vaikutusta testattaessa tehtiin kolme rinnakkaista näytepussia jokaiselle yhdisteelle.

Veden lisäyksen todettiin 80 °C: n lämpötilassa vähentävän vastetta. Tässä lämpötilassa vesi ei täysin höyrysty pussin sisätilaan, eikä näin ollen edistä yhdisteiden höyrystymistä. Lähes kaikilla komponenteilla vedettömänä saatiin parempi vaste kuin vedellisellä. Poikkeuksena oli etanoli (1), jonka keskihajonta (n=3) oli vedettömällä alkoholi-ke-toniseoksella huomattavasti pienempi kuin vedellisellä kuten kuvasta 24 voidaan nähdä.



Kuva 24. Alkoholi-ketoniseoksen vaste ja RSD (n=3) komponenteittain vedellisessä ja vedettömässä näytteessä.

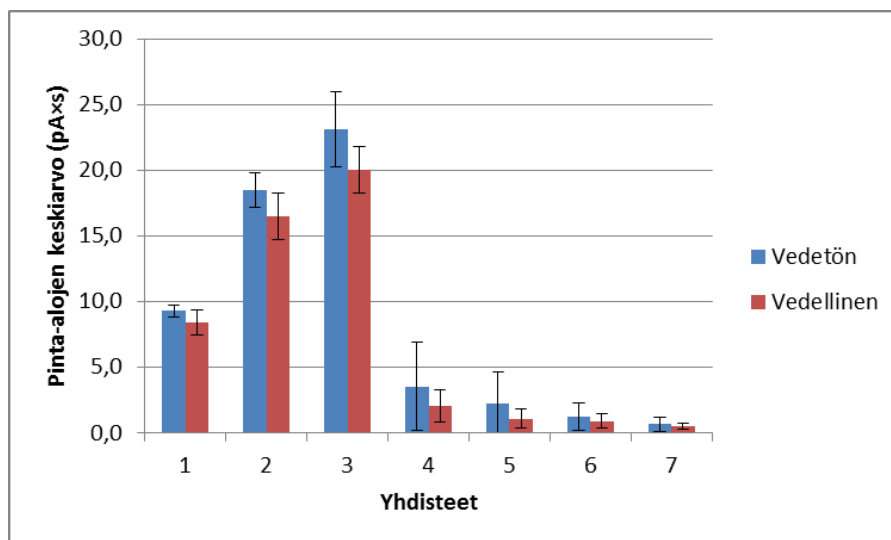
Kuvan 25 mukaan moottoribensiinin komponentit erottuivat paremmin vedettömissä näytepusseissa lukuun ottamatta etanolia (1). Komponenttien keskihajonta oli etanolilla (1), 2-metyylipentaanilla (2) ja metyyli syklopentaanilla (3) vedettömänä parempi, kun taas moottoribensiinin loppu osan yhdisteet toistettavampia vedellisissä näytepusseissa.



Kuva 25. Moottoribensiinin vaste ja RSD (n=3) komponenteittain vedellisessä ja vedettömässä näytteessä.

Kaasuöljyn osalta yhdisteet erottuivat paremmin vedettömissä näytepusseissa. Kuten moottoribensiinillä myös kaasuöljyn osalta keskihajonnat vaihtelivat. Alkaaneille (1, 2,

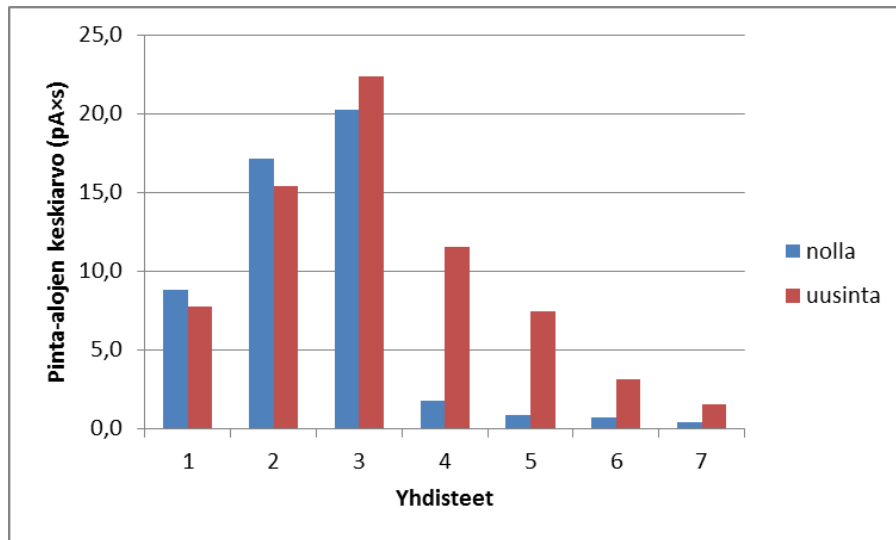
3, 4 ja 6) saatiin vedettömänä parempi vaste, kun taas raskailla komponenteilla (C17 (4), pristane (5), C18 (6) ja fytane (7)) keskihajonta oli suurempi kuin vedellisissä näytteissä (kuva 26).



Kuva 26. Kaasuöljyn vaste ja RSD (n=3) komponenteittain vedellisessä ja vedettömässä näytteessä.

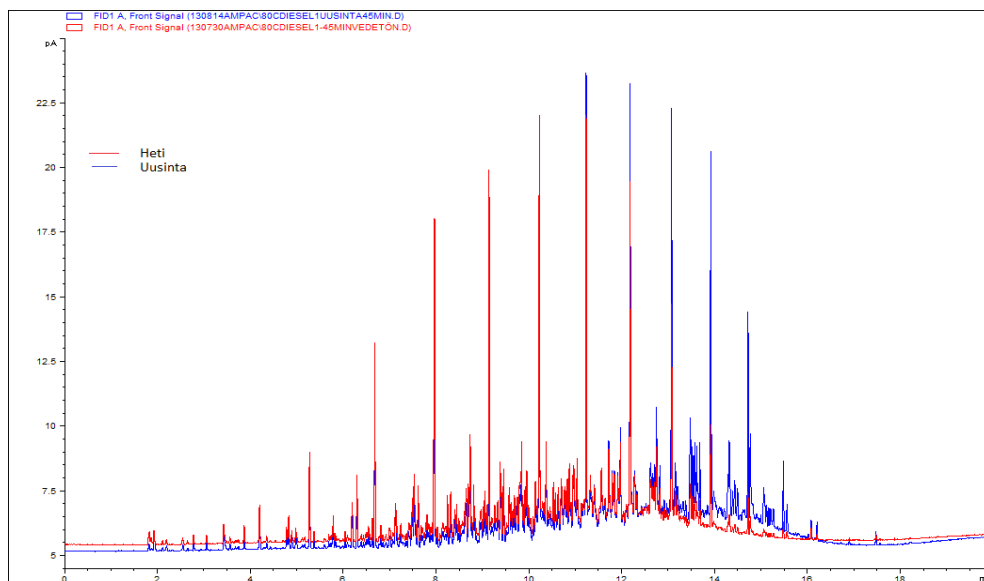
5.4 Uusittavuus

Moottoribensiinin kokonaispinta-ala suureni uusinta-analyysissä noin 7 %. Alko-seoksen pinta-alat pienenevät seuraavasti: etanoli (1) 12 %, 2-propanoli (2) 45 %, butanoni (3) 34 % ja 1-butanoli (4) 57 %. Kuvan 27 mukaan kaasuöljyllä keveiden yhdisteiden (C9 (1) ja C11 (2)) vaste huononi uusinnassa noin 10 %, kun taas raskaampien parani moninkertaisesti.



Kuva 27. Kaasuöljyn uusinta-analyysi.

Kuvassa 28 nähdään kaasuöljyn profiilin painottuminen raskaille komponenteille uusinta-analyysissä.

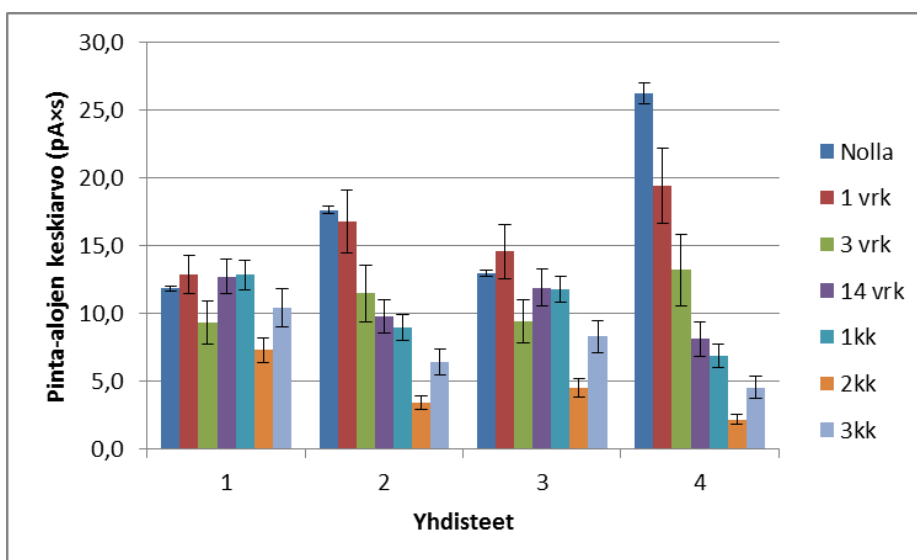


Kuva 28. Kaasuöljyn kromatogrammi ja saman pussin uusinta-analyysin kromatogrammi.

5.5 Säilyvyys

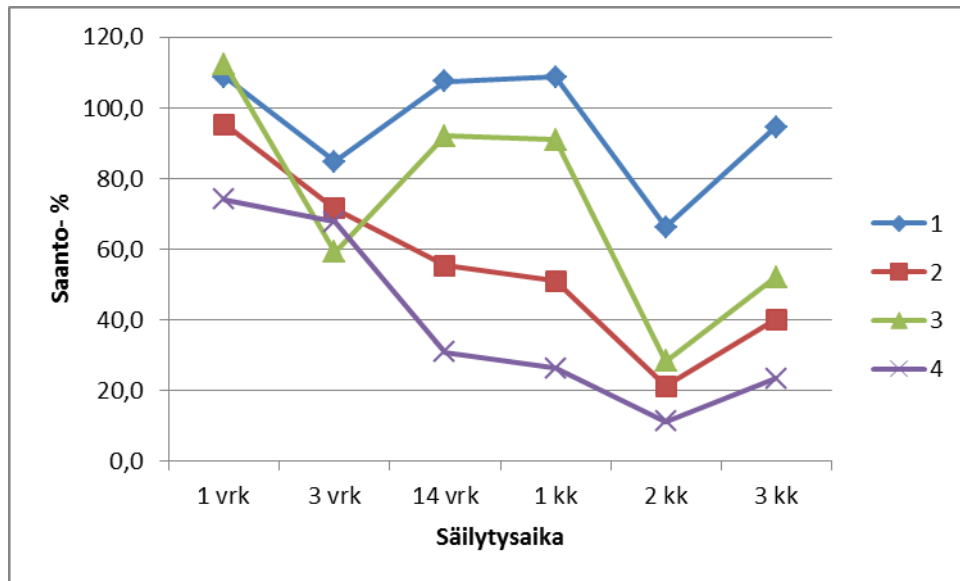
Säilyvyysmittauksissa tehtiin kolme rinnakkaista näytepussia jokaiselle testiliuokselle jokaisella säilytysajalla.

Alkoholi-ketoniseoksessa etanolin (1) ja butanonin (3) saannot pysyivät säilytyksessä lähes samana, kun taas 2-propanolin (2) (45 %) ja ennen kaikkea 1-butanolin (4) (70 %) vähenivät 1 kk:n säilytykseen asti. Yli 2 kk:n säilytyksessä voidaan todeta yhdisteiden huomattava hävikki. Keskihajonnan vaihtelu on huomattavasti suurempaa säilytetyillä näytteillä kuin vastavalmistetulla. Hajonnan vaihteluun ei näytä vaikuttavan säilytysaika (kuva 29).



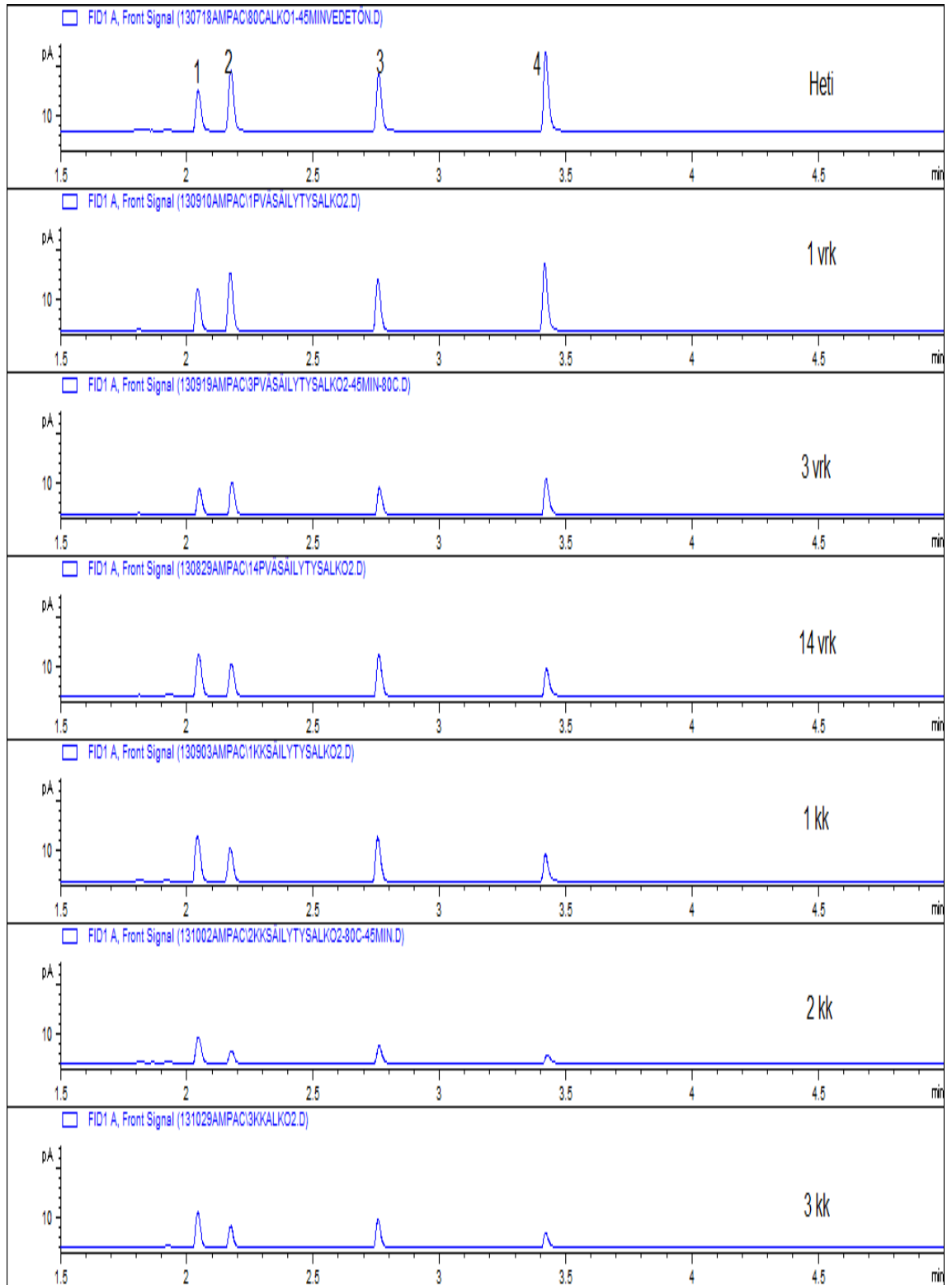
Kuva 29. Alkoholi-ketoniseoksen vaste ja RSD (n=3) komponenteittain pinta-alayksikköinä säilyvyydestä.

Kuten kuvissa 29 ja 30 näkyy, 2 kk:n säilytyksen saanto yhdisteillä on poikkeavan alhainen verrattuna 3 kk:n saantoihin.



Kuva 30. Alkoholi-ketoniseoksen yhdisteiden saanto- % säilytysajan funktiona 3 kk:n säilyvyys-testauksessa. Alkutilanteessa (0 vrk) saanto- % asetettiin 100 %:ksi.

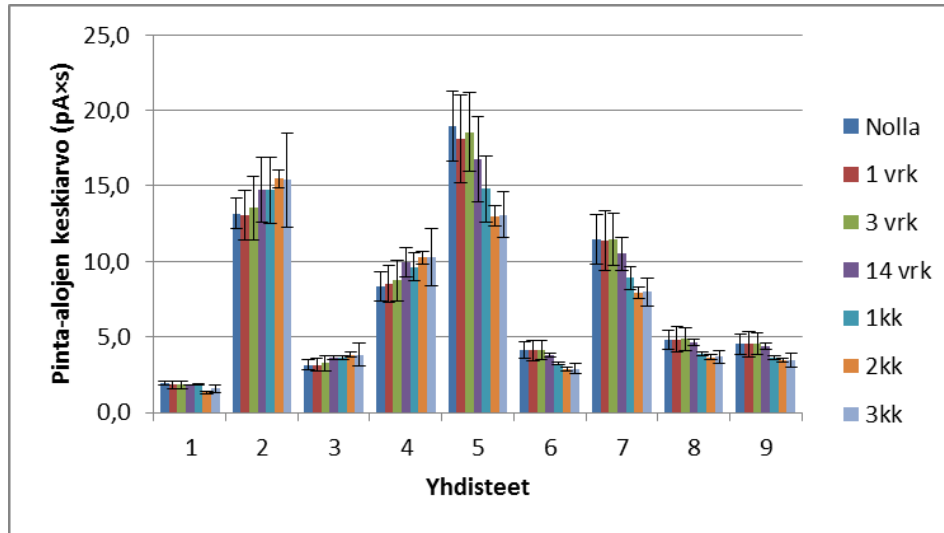
Kuvaan 31 on kerätty alkoholi-ketoniseoksen kromatogrammit jokaisesta säilytysajasta. Kuvasta voidaan huomata etanolin (1) piikin säilyvän lähes samankorkuisena 3 kuukauteen asti, kun taas 1-butanolin (4) piieneni huomattavasti.



Kuva 31. Alkoholi-ketoniseoksen kromatogrammit säilyvyystestauksessa.

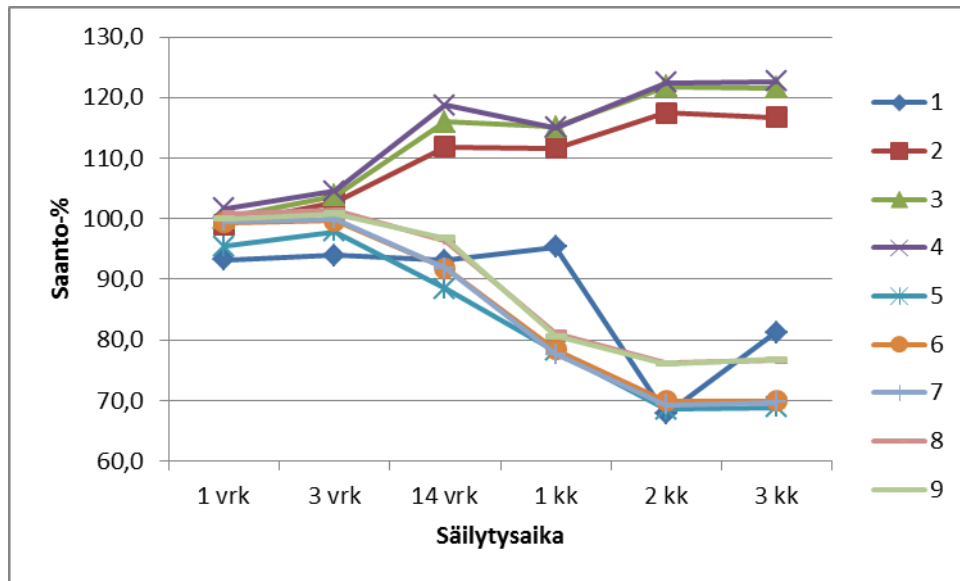
Säilytyksellä ei ollut vaikutusta moottoribensiinin saantoon tai profiiliin. Keskihajonta vaihtelee komponentteittain ja säilytysajan mukaan vaihtelun vähetessä pitemmillä säilytysajoilla.

Lyhyellä säilytysajalla (14 vrk) tolueenin (5) hävikki oli suurin ja TAME:n (4) pienin. Pitemmällä säilytysajalla etanolin (1) hävikki nousi jonkin verran. Kuvassa 32 on esitetty säilytyksen vaikutus moottoribensiiniin.



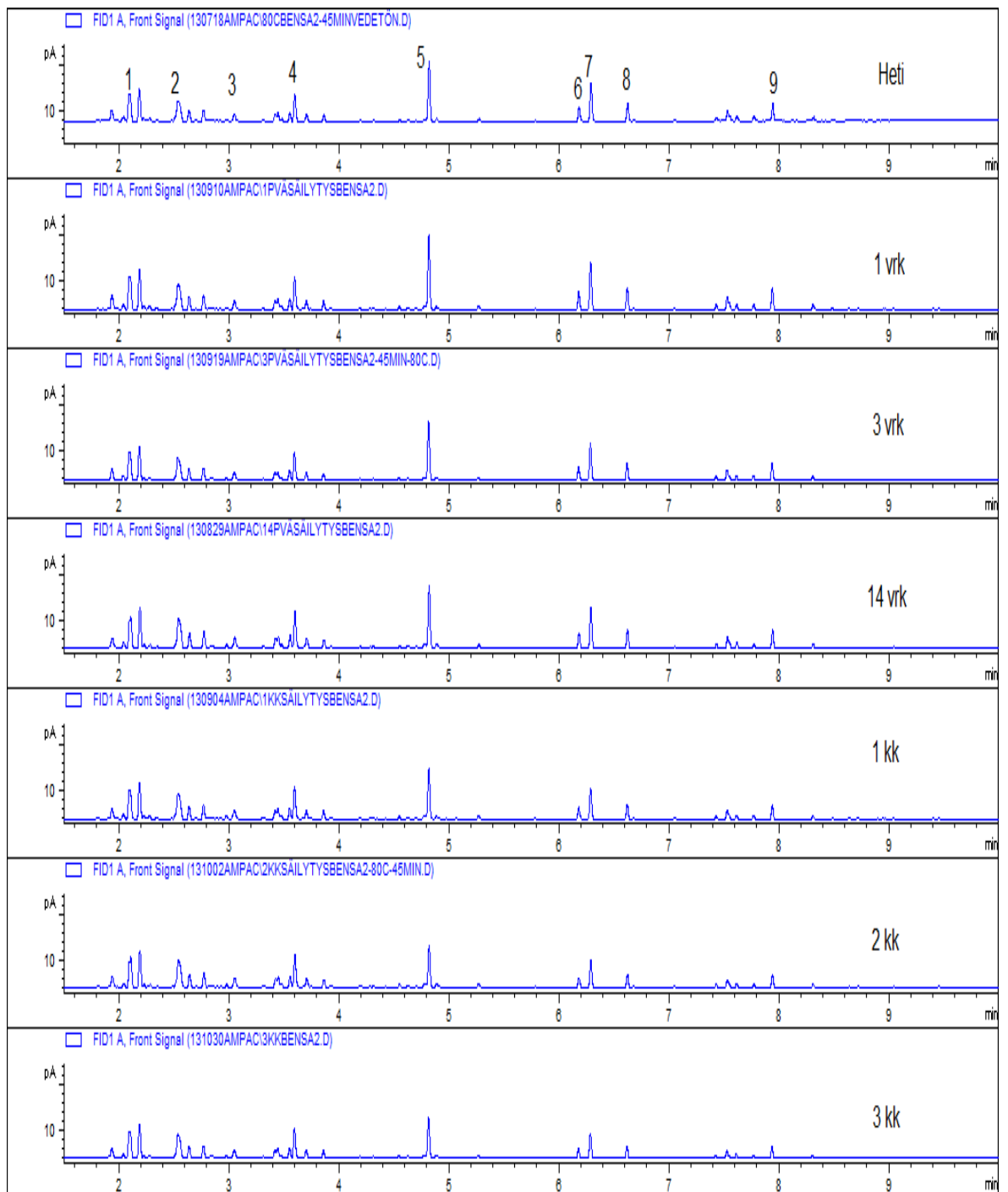
Kuva 32. Moottoribensiinin vaste ja RSD (n=3) komponentteittain pinta-alayksikköinä säilyvyystestauksessa.

Kuvassa 33 on esitetty moottoribensiinin pitoisuus saantoprosentteina. Kuten jo aiemmin havaittiin alkoholi-ketoniseoksen kohdalla, myös moottoribensiinin pitoisuudessa on notkahdus kahden kuukauden kohdalla, joten on todennäköistä, että tämä pitoisuuden vaihtelu johtui hetkellisestä laiteherkkyyden muutoksesta.



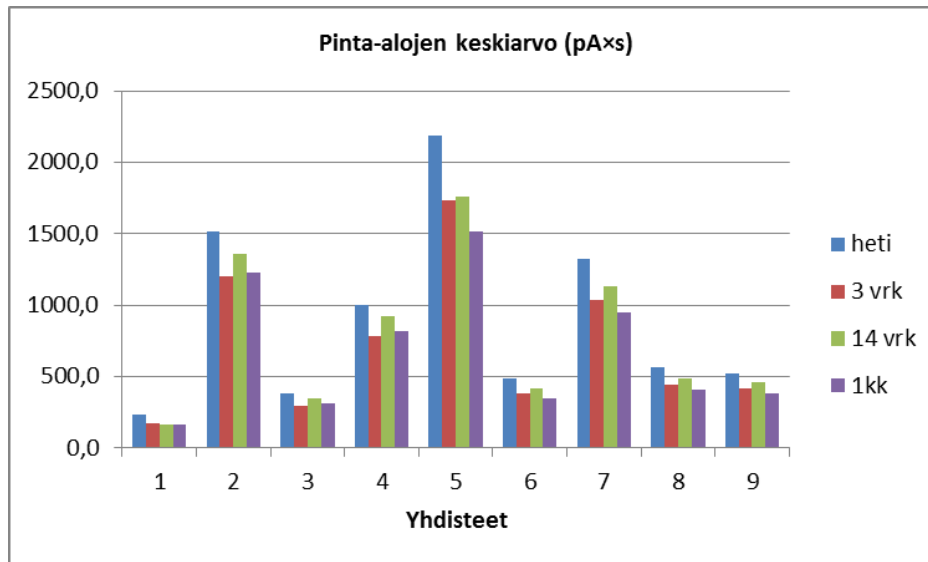
Kuva 33. Moottoribensiinin (1 μ l) yhdisteiden saanto- % säilytysajan funktiona 3 kk:n säilyvyystestauksessa. Alkutilanteessa (0 vrk) saanto- % asetettiin 100 %:ksi.

Kuvassa 34 nähdään moottoribensiinin profiilin säilyvän hyvin jopa 3 kk:n säilytykseen asti.



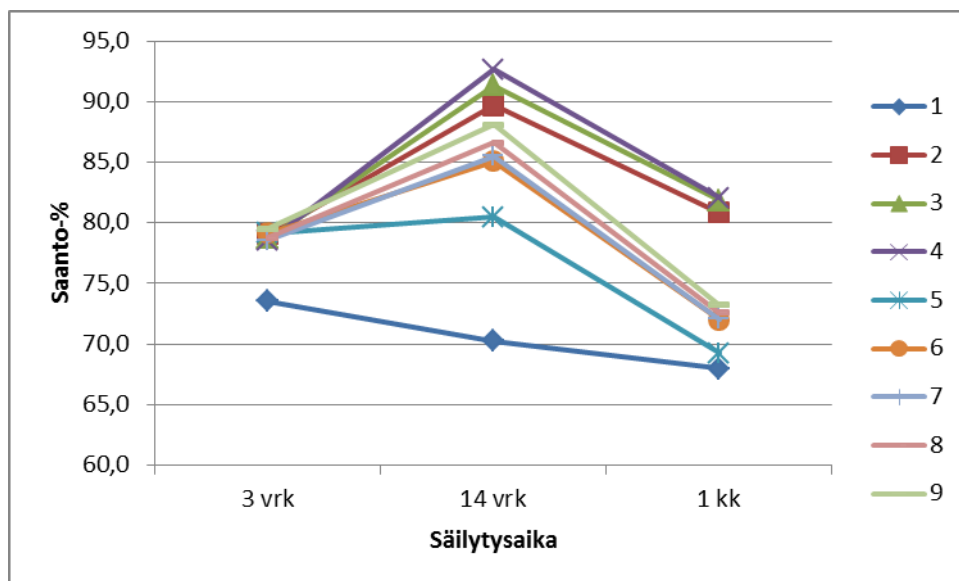
Kuva 34. Moottoribensiinin kromatogrammit säilyvyytestauksessa.

Moottoribensiinistä tehtiin myös koesarja 100 µl:n pitoisuudella. Myöskään suurilla pitoisuuksilla säilytyksellä AMPAC-pussissa ei ollut merkitystä moottoribensiinin vasteesen tai profiiliin (kuva 35).



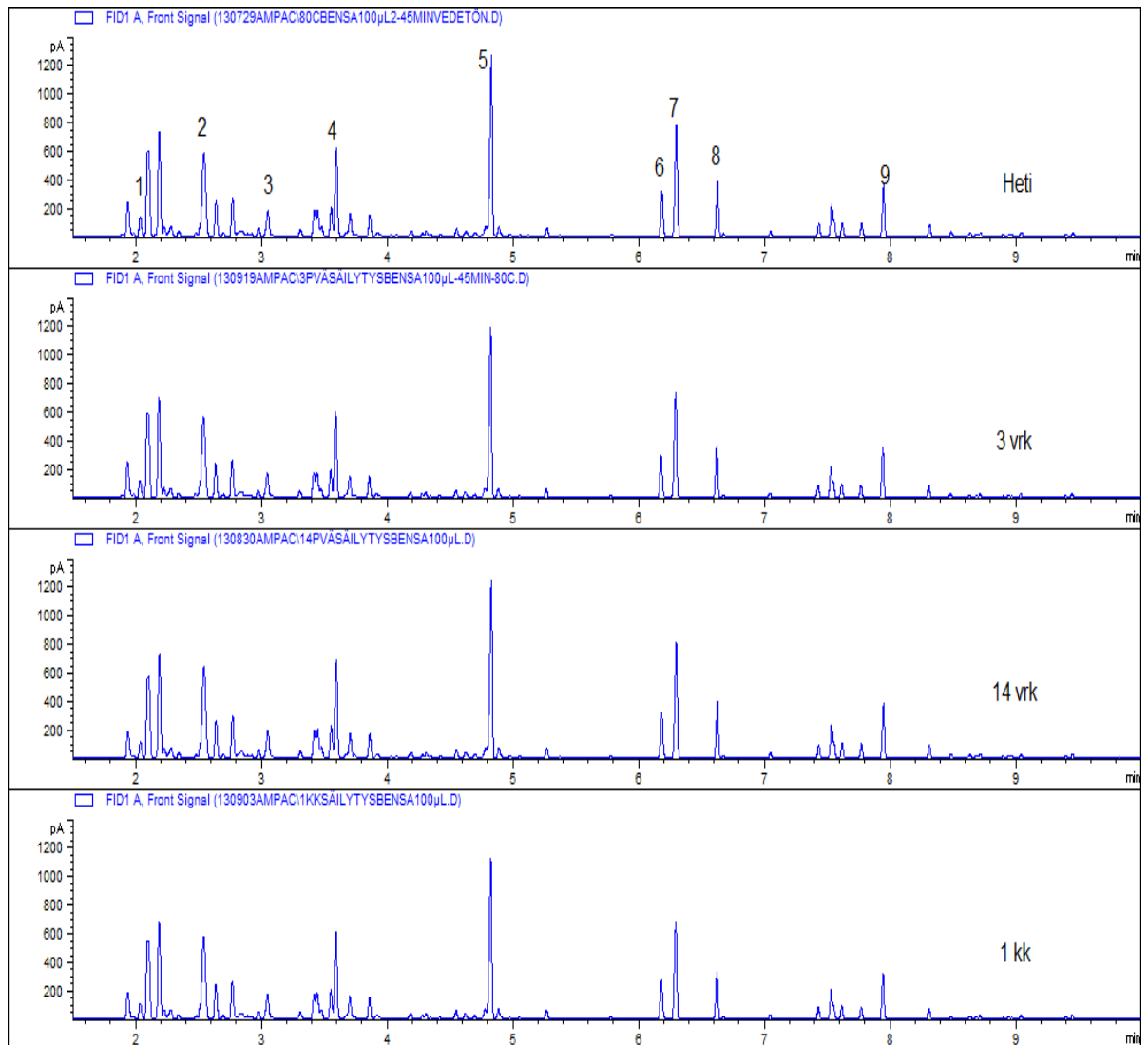
Kuva 35. Moottoribensiinin 100 µl näytteiden pitoisuuden säilyvyys.

Kuvassa 36 on esitetty moottoribensiinin 100 µl:n pitoisuus saantoprosentteina.



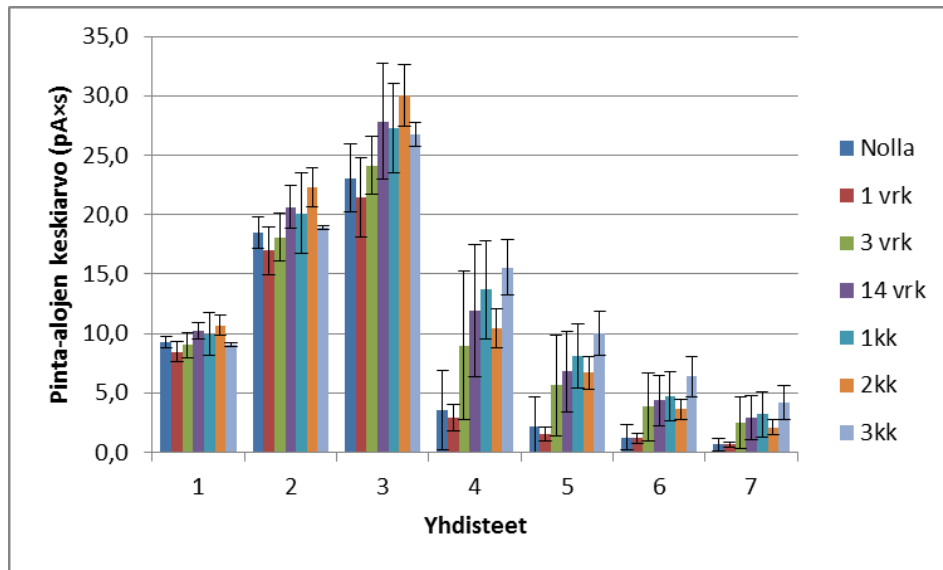
Kuva 36. Moottoribensiinin (100 µl) yhdisteiden saanto- % säilytysajan funktiona 3 kk:n säilyvyystestauksessa. Alkutilanteessa (0 vrk) saanto- % asetettiin 100 %:ksi.

Kuvasta 37 huomataan moottoribensiinin profiilin säilyvän myös suuremmalla 100 µl:n pitoisuudella.



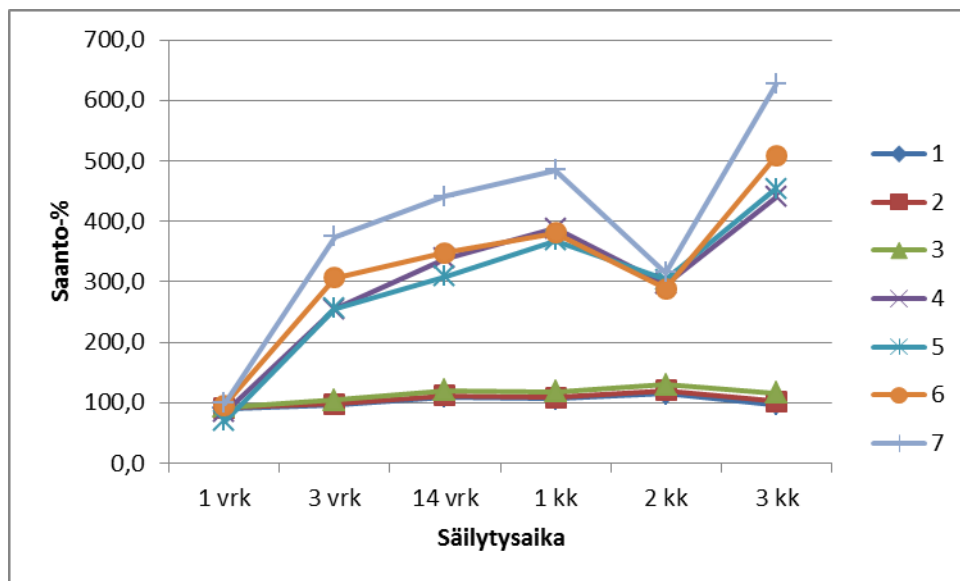
Kuva 37. Moottoribensiinin säilyvyys heti, 3 vrk:n, 14 vrk:n ja 1 kk:n kuluttua näytemäärän ollessa 100 µl.

Kaasuöljyn osalta havaitaan, että raskaiden komponenttien vaste paranee huomattavasti näytteitä säilytettäessä ja keskihajonta pienenee. Komponenttien C9 (1), C11 (2) ja C13 (3) keskihajonta on kaikilla säilytysajoilla vähäistä (kuva 38). Raskaampien komponenttien vaihteluun vaikuttaa niiden pieni pitoisuus ja toisaalta niiden vaikea integroitavuus.



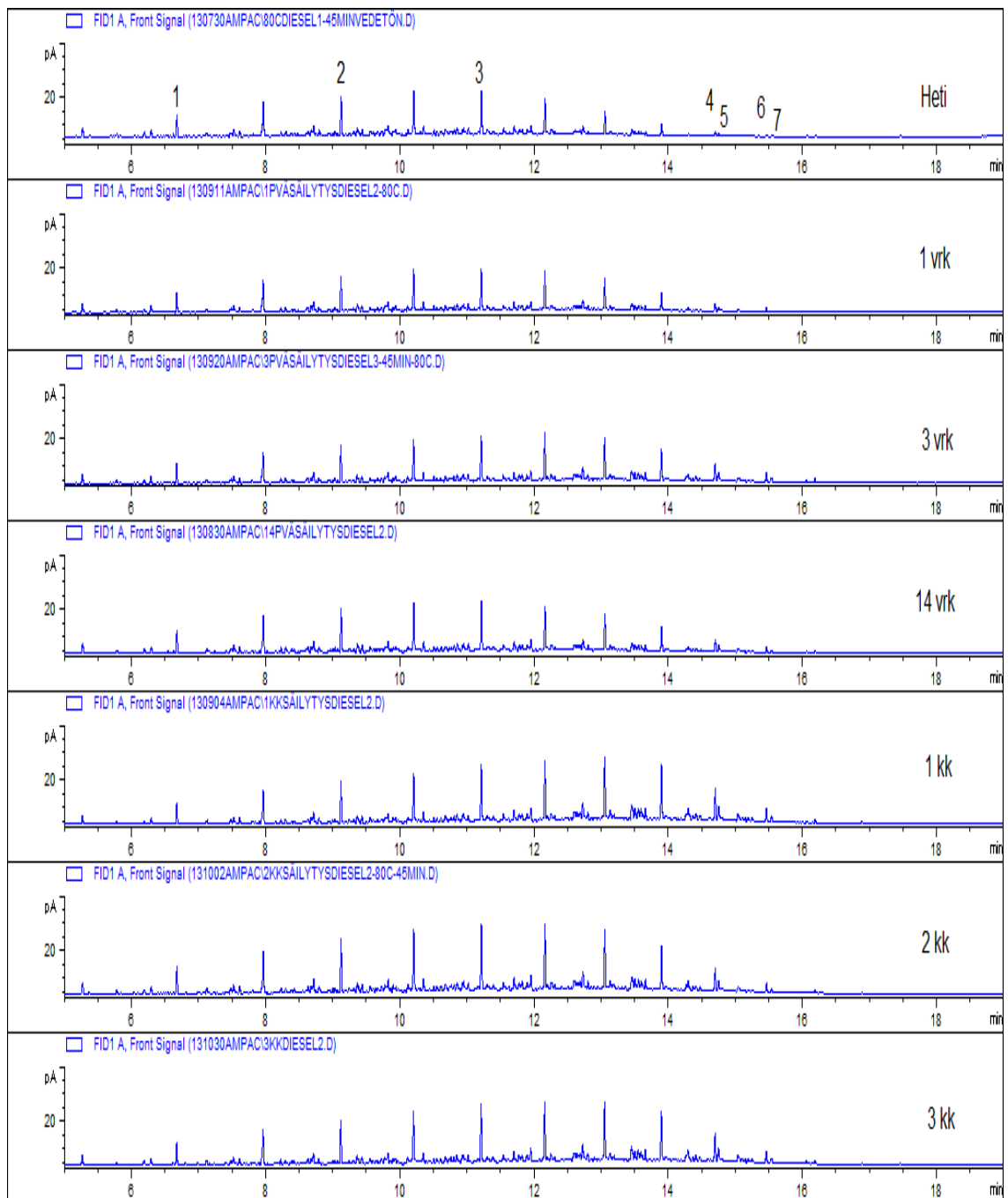
Kuva 38. Kaasuöljyn vaste ja RSD (n=3) komponenteittain pinta-alayksikköinä säilyvyystestauksessa.

Kuvassa 39 nähdään, kuinka 2 kk:n säilytyksen saanto yhdisteille on poikkeavan alhainen verrattuna 1 kk:n ja 3 kk:n saantoihin.



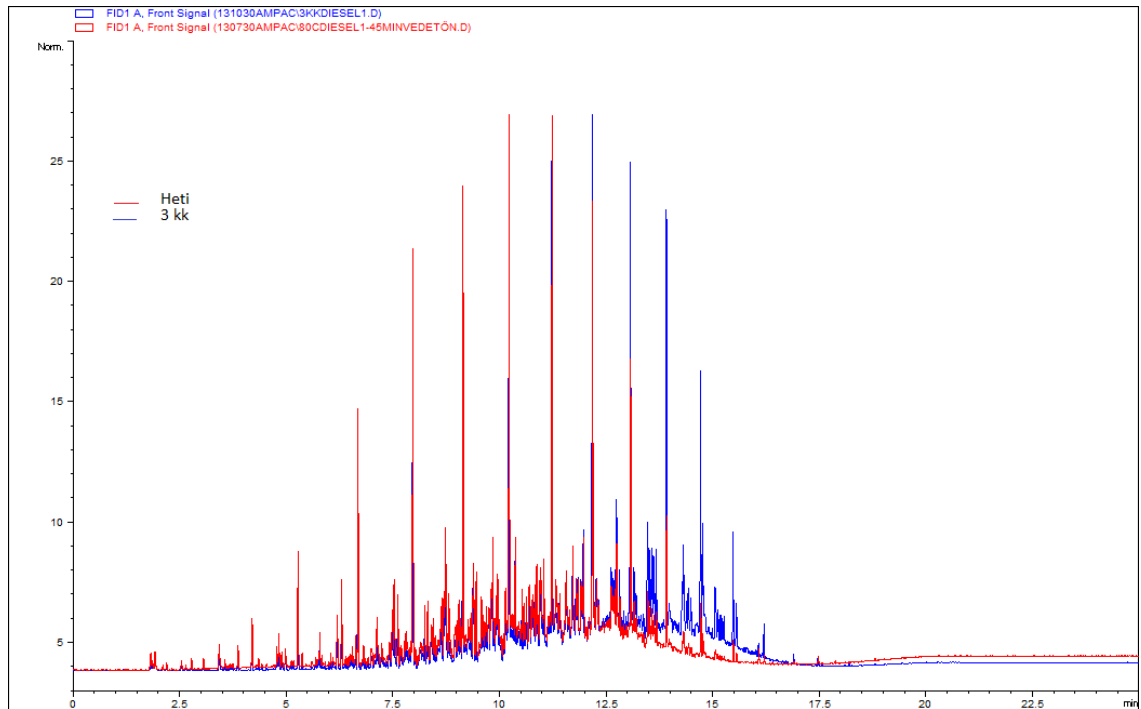
Kuva 39. Kaasuöljyn yhdisteiden saanto- % säilytysajan funktiona 3 kk:n säilyvyystestauksessa. Alkutilanteessa (0 vrk) saanto- % asetettiin 100 %:ksi.

Kuvassa 40 nähdään kaasuöljyn profiilin muuttuvan ja painotuksen siirtyvän loppupään komponenttien puoleen.



Kuva 40. Kaasuöljyn kromatogrammi säilyvyytestauksessa.

Kuvasta 41 nähdään, kuinka säilytyksen aikana kaasuöljyn profiili painottuu raskaimpien C17-, pristane-, C18- ja fytane-komponenttien puoleen.



Kuva 41. Kaasuöljyn heti (punainen) ja 3 kuukauden (sininen) jälkeen analysoidujen pussien kromatogrammit päällekkäin.

Koska useilla yhdisteillä oli 2 kk:n säilytyksessä poikkeavan alhainen vaste, ei todennäköisesti kyseessä ole pakkausmateriaalin diffuusio vaan hetkellinen laitetekninen herkkyysongelma.

5.6 Diffuusio, ristikontaminaatio ja adsorptio/desorptio materiaaliin

AMPAC-pussien diffuusiota testattiin tuplapusseilla ja lasipurkeilla. Näissä mittauksissa ei havaittu diffuusiota välitilaan.

Ristikontaminaatiota varten säilyvyys näytteiden joukossa oli kaksi blank-pussia. Blank-pusseja analysoidessa ei havaittu ristikontaminaatiota näytepussien välillä 1:n ja 3:n kuukauden säilytyksissä.

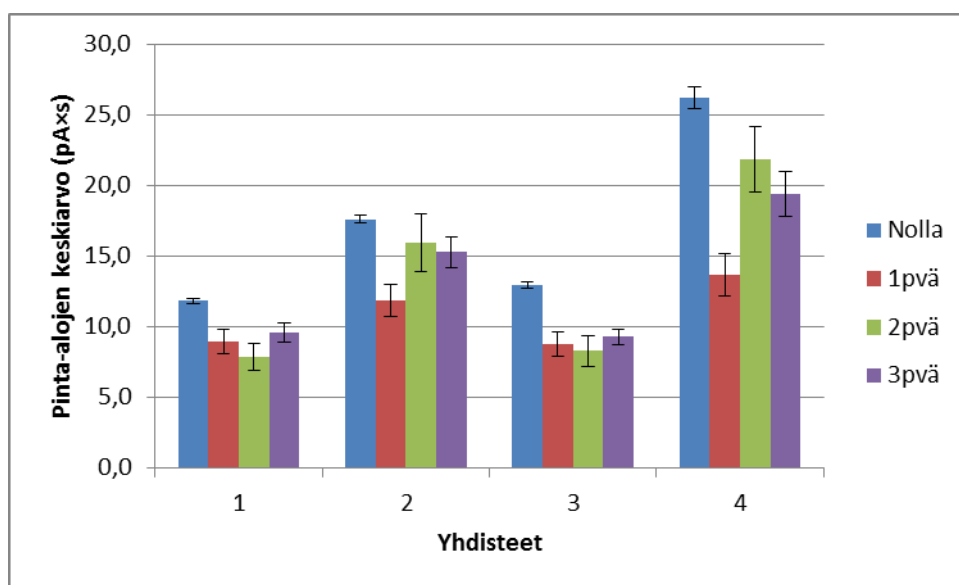
Yhdisteiden adsorptiota/desorptiota ei havaittu analysoidessa testinäytteitä sisältäneiden pussien huuhtelussa käytetyistä eetterinäytteistä.

5.7 C-kisko

C-kiskon tiiveysmittauksissa tehtiin kolme rinnakkaista näytepussia jokaiselle yhdisteelle. C-kiskoilla suljettuja pusseja säilytettiin maksimissaan 3 vrk. 3 vrk:n säilytyksissä ei havaittu huomattavaa hävikkiä edes alkoholi-ketoniseoksen kohdalla (kuva 42), joten poliiseja voidaan ohjeistaa pussien sulkemiseen 2 vrk:n sisällä näytteen keräämisestä. Kaasuöljyllä löydöksen pitoisuus kasvoi, kuten muillakin kaasuöljyn säilytystä koskevilla näytteillä.

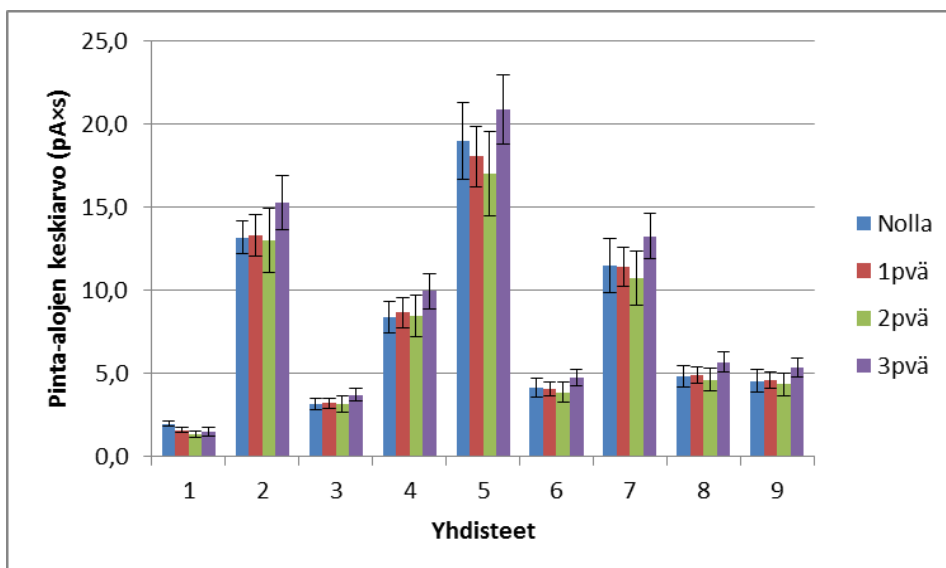
C-kiskot huuhdeltiin eetterillä. Huuhteluun käytetyt eetterit eivät sisältäneet tutkittavia yhdisteitä. C-kiskoille puhdistukseksi riittää vesipesu, jolloin niistä irtoaa kiintoaines.

C-kiskoa säilytettiin pakastimessa 1 vrk ja testattiin sen käyttöominaisuuksia. Kisko käyttäytyi samalla tavalla riippumatta siitä, oliko se pakastettu vai ei.



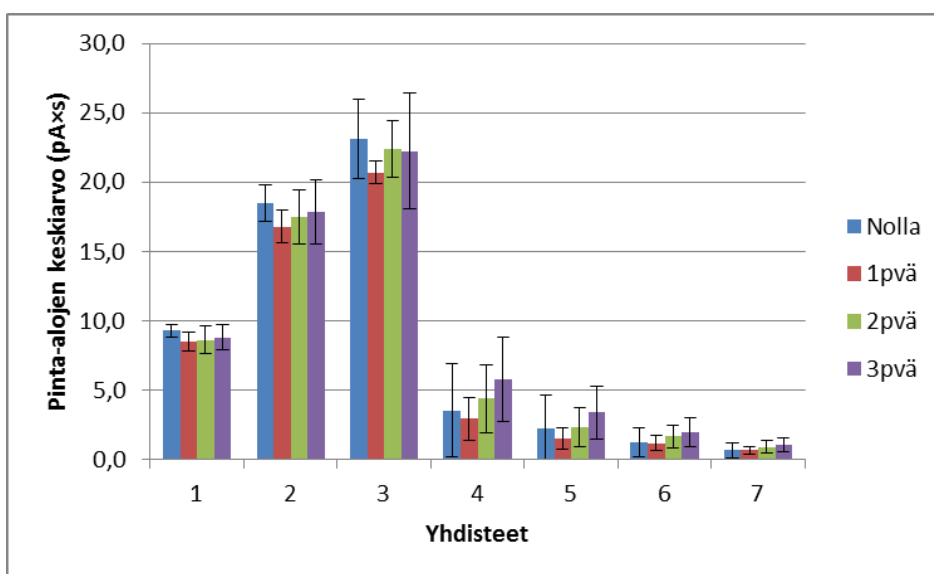
Kuva 42. Alkoholi-ketoniseoksen vaste ja RSD (n=3) komponenteittain C-kiskoa testattaessa.

Kuvassa 43 nähdään, ettei C-kiskolla suljetun pussin, joka sisälsi moottoribensiiniä, pitoisuuksissa ollut suuratakaan ero yhdisteiden säilyvyydessä.



Kuva 43. Moottoribensiinin vaste ja RSD (n=3) komponenteittain C-kiskoa testattaessa.

Kaasuöljyllä löydöksen pitoisuus kasvoi, kuten muillakin kaasuöljyn säilytystä koskevilla näytteillä (kuva 44).

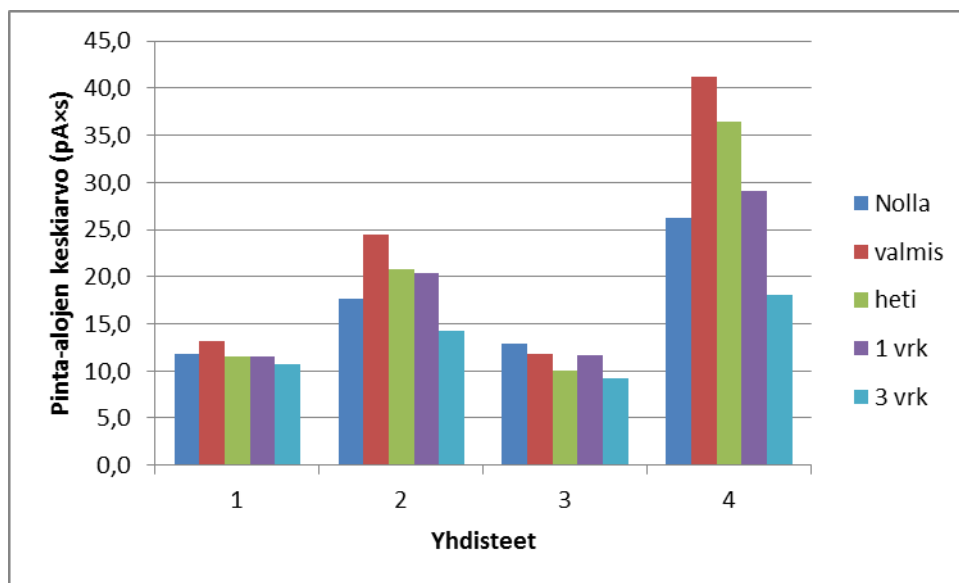


Kuva 44. Kaasuöljyn vaste ja RSD (n=3) komponenteittain C-kiskoa testattaessa.

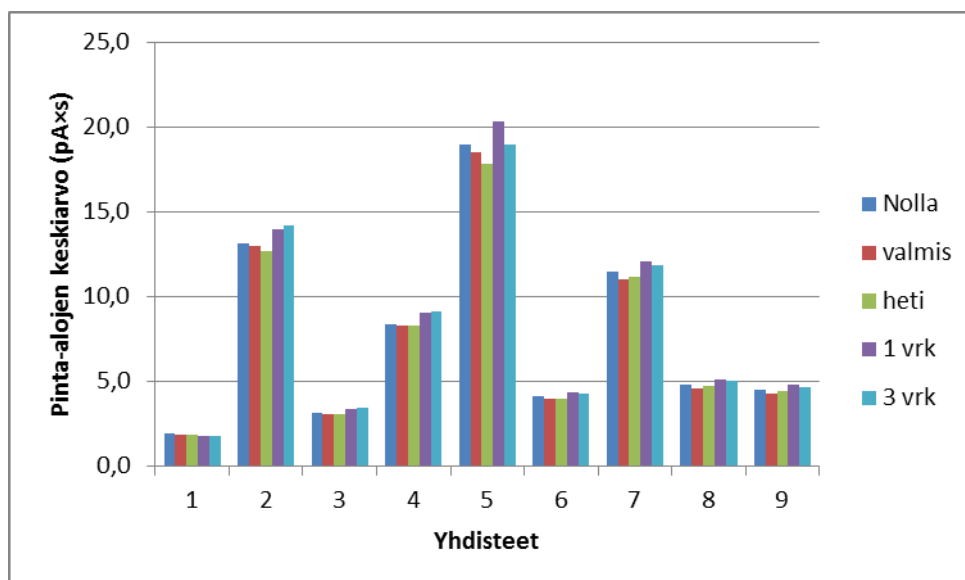
5.8 Kylmänkestävyys ja murtuminen

Näytepussien säilytyksellä pakastettuna ei ole oleellista merkitystä näytteiden säilyvyydelle eli pussimateriaali ei huonone pakastettaessa.

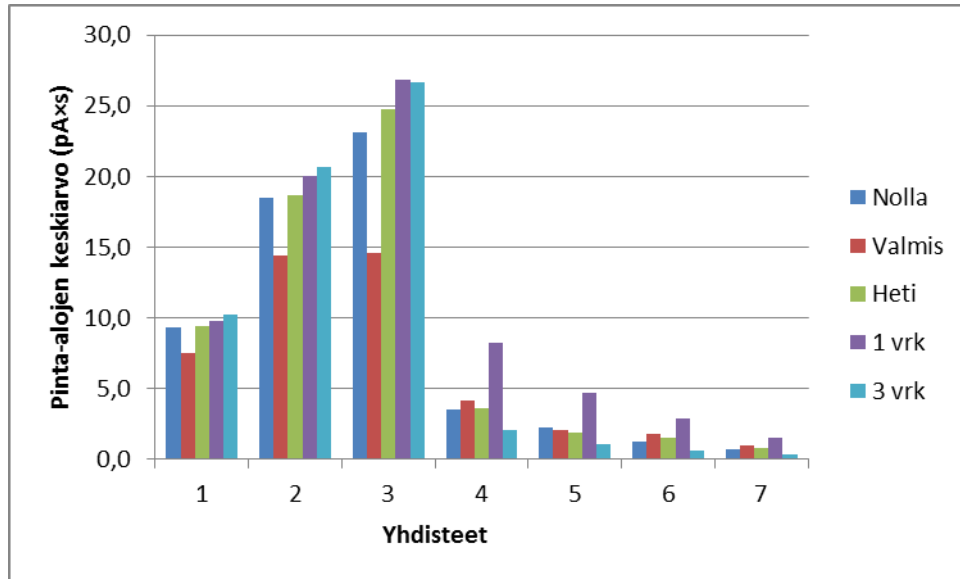
Kuvissa 45, 46 ja 47 on esitetty komponenttien vaste, materiaalin pakastuksen jälkeen.



Kuva 45. Alkoholi-ketoniseoksen vaste komponenteittain pinta-alayksikköinä testattaessa kylmänkestävyyttä.

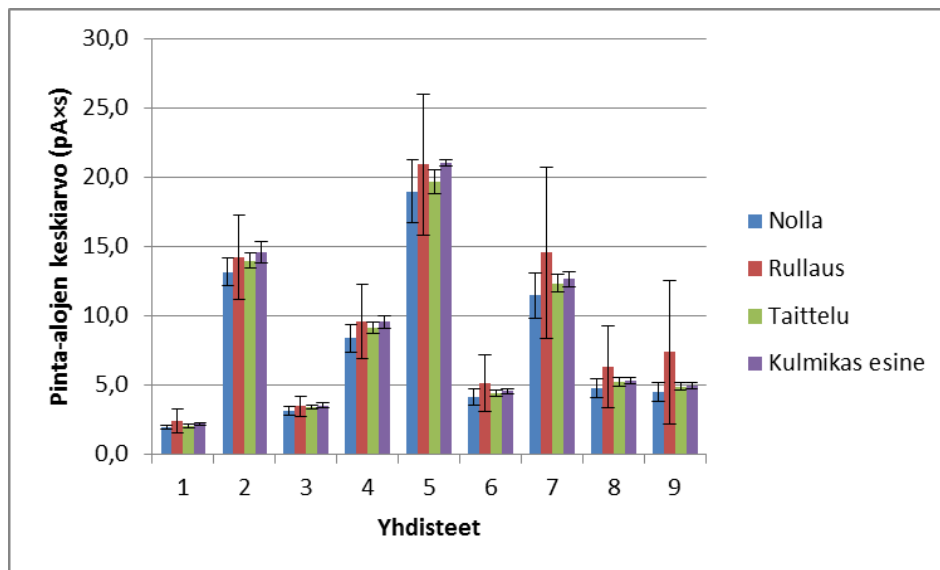


Kuva 46. Moottoribensiinin vaste komponenteittain pinta-alayksikköinä testattaessa kylmänkestävyyttä.



Kuva 47. Kaasuöljyn vaste komponenteittain pinta-alayksikköinä testattaessa kylmänkestävyyttä.

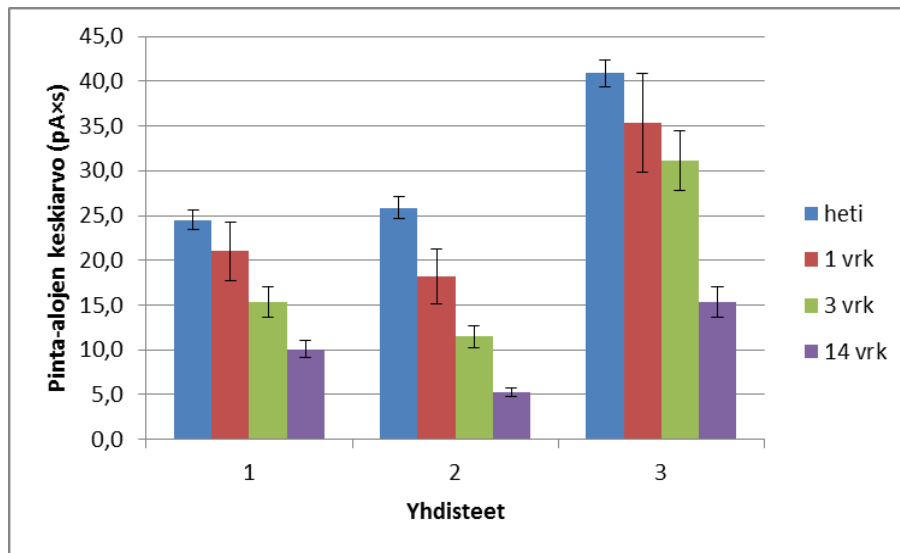
Murtumisen testaamisessa tehty pussien rullaaminen, taittelu tai kulmikkaan esineen olo näyttäneenä ei vähentänyt vastetta moottoribensiinin osalta, mutta rullaus lisäsi rinnakkaisanalyysien hajontaa huomattavasti, kuten kuvasta 48 nähdään.



Kuva 48. Moottoribensiinin vaste ja RSD (n=3) komponenteittain AMPAC-materiaalin murtumista testattaessa.

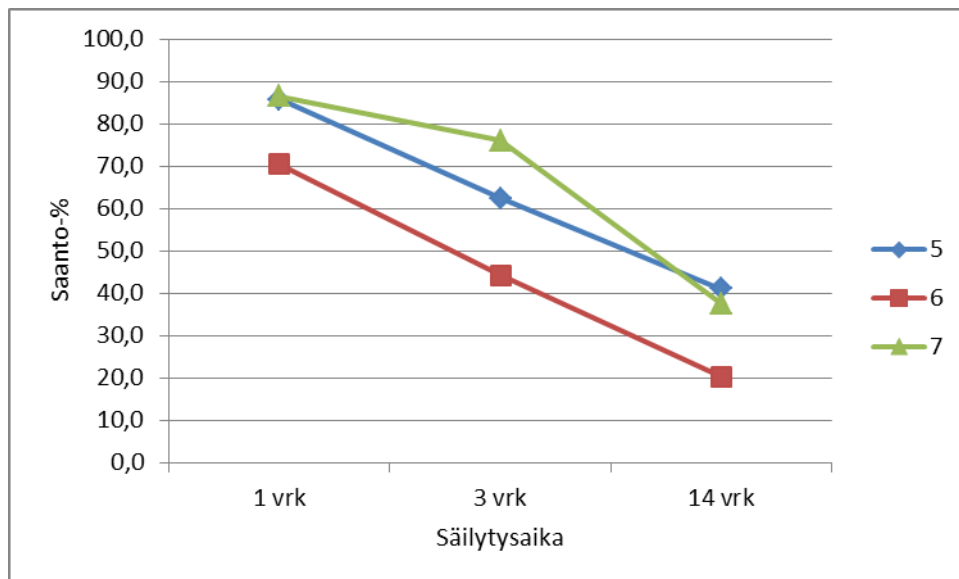
5.9 Muut yhdisteet

Alko2-seoksen säilyvyysmittauksissa tehtiin lyhyt koesarja uudella alkoholi-
ketoniseoksella, joka sisälsi 1-propanolia (5), asetonia (6) ja isobutanolia (7) (Alko2-
seos). Näiden yhdisteiden vaste AMPAC-pussissa mitattiin 1 vrk:n, 3 vrk:n ja 14 vrk:n
säilytyksen jälkeen (kuva 49).



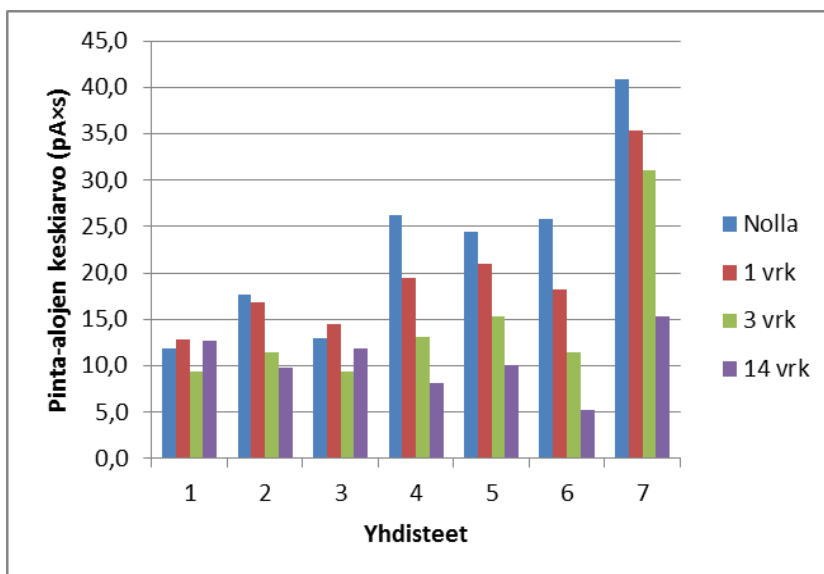
Kuva 49. Alko2-seoksen vaste ja RSD (n=3) komponenteittain pinta-alayksikköinä säilyvyystestauksessa.

Kuvassa 50 Alko2-seoksen saanto- % säilytyksissä.



Kuva 50. Alko2-seoksen yhdisteiden saanto- % säilytysajan funktiona 3 kk:n säilyvyystestauksessa. Alkutilanteessa (0 vrk) saanto- % asetettiin 100 %:ksi.

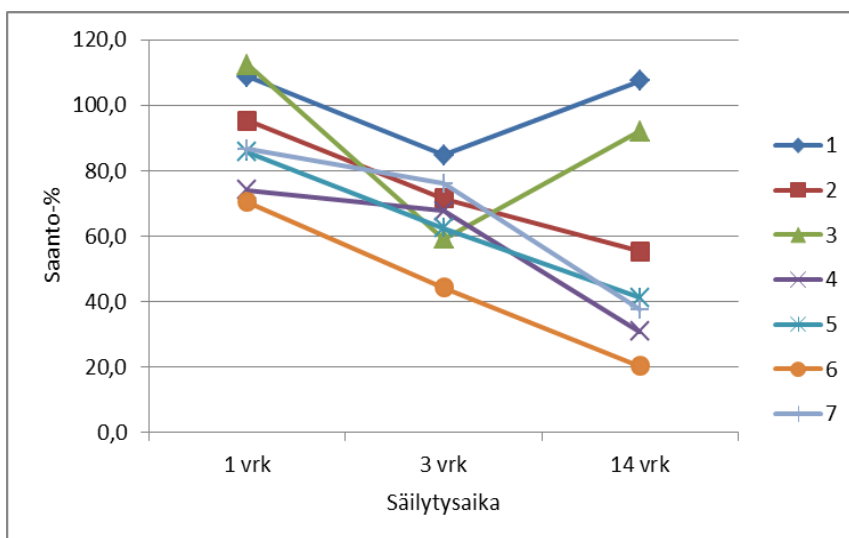
Kuvaan 51 on koottu työssä käytettyjen alkoholi- ja ketonien vaste.



1	Etanoli
2	2-propanoli
3	Butanoni
4	1-butanoli
5	Asetoni
6	1-propanoli
7	Isobutanoli

Kuva 51. Alkoholi-ketoniseoksien vaste komponenteittain pinta-alayksikköinä säilyvyystestauksessa.

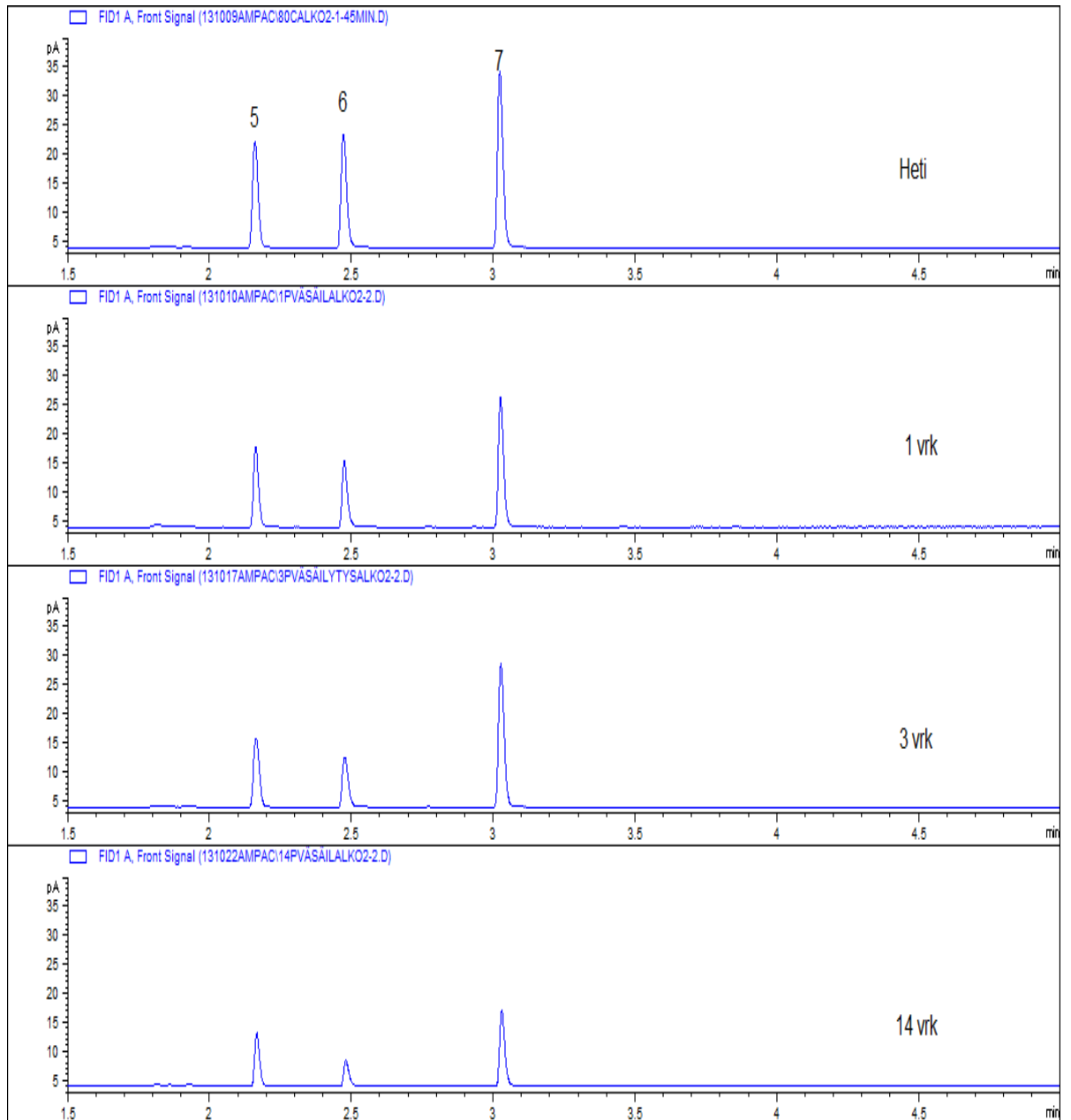
Etanoli (1) ja butanoni (3) säilyvät melko hyvin AMPAC-pussissa, kun taas muiden yhdisteiden osalta saanto huomattavasti vähenee, kuten kuvasta 52 voidaan nähdä.



1	Etanoli
2	2-Propanoli
3	Butanoni
4	1-Butanoli
5	Asetoni
6	1-propanoli
7	Isobutanoli

Kuva 52. Alkoholi-ketoniseoksien yhdisteiden saanto- % säilytysajan funktiona 3 kk:n säilyvyystestauksessa. Alkutilanteessa (0 vrk) saanto- % asetettiin 100 %:ksi.

Kuvaan 52 on koottu Alko2-seoksen säilyvyyden mittausten kromatogrammit.



Kuva 53. Alko2-seoksen säilyvyys heti, 1 vrk:n, 3 vrk:n ja 14 vrk:n kuluttua.

6 Päätelmät

Opinnäytetyön tarkoituksena oli testata ja validoida uusi pakkausmateriaali, AMPAC, palojätenäytteille.

Mittaukset osoittivat AMPAC-materiaalin soveltuvan kaikille testatuille lämpötiloille taustamatriisinsa puolesta. Tutkittavien yhdisteiden määrittämiseen valittiin käyttölämpötilaksi 80 °C. Moottoribensiini ja alkoholi-ketoniseos olivat helposti tunnistettavissa kaikissa lämpötiloissa, mutta alkoholi-ketoniseoksen kohdalla 90 °C:n lämmitys vähensi 1-butanolin pitoisuutta. Kaikkien alkoholi-ketoniseoksen komponenttien hajonnat kasvoivat 90 °C:n lämmityksessä. Kaasuöljyn tunnistus parani korkeammassa lämpötilassa. Kaasuöljyn voi tunnistaa 80 °C:n lämmityksessä, mutta tunnistukseen vaikutti kaasuöljyn pitoisuus.

Lämmitysajalla ei ollut huomattavaa vaikutusta moottoribensiinille. Alkoholi-ketoniseoksen komponenttien väliset vasteet vaihtelivat 60 min lämmityksessä, 1-butanolin vaste oli pienin 60 min lämmityksessä. Kaasuöljyn raskaiden komponenttien C17:n ja pristanen sekä C18:n ja fytanen vasteet paranivat pitemmällä lämmitysajalla huomattavasti. Näin ollen 45 min lämmitysaika soveltuu tutkittaville yhdisteille.

Uusinta-analyyseistä saatiin selville, että AMPAC-materiaali kestää uudelleenlämmityksen. Jatkokäsittelystä riippuen näytettä voidaan joutua lämmittämään kolmekin kertaa.

Säilyvyystestit osoittivat materiaalin pidättävän hyvin moottoribensiinin ja kaasuöljyn komponentteja. Kaasuöljyn säilyvyysnäytteiden profiilissa nähdään raskaimpien komponenttien C17:n, pristanen, C18:n ja fytanen piikkien vahvistuvan ja näin helpottavan tunnistusta. Osa alkoholi-ketoniseoksen komponenteista diffundoitui säilytyksen aikana. Hävikki oli yleisesti suurinta 1-butanolilla ja 1-propanolilla. Kaupalliset tuotteet, jotka sisältävät 1-butanolia ja 1-propanolia sisältävät yleensä myös muita alkoholeja tai ketoneja, jolloin näiden tuotteiden tunnistaminen ei vaarannu. Toisaalta tuotetunnistuksessa tulee huomioida näiden yhdisteiden hävikki. 1-propanolia sisältäviä kaupallisia tuotteita ovat esimerkiksi erilaiset puhdistusaineet, pesuaineet, liuottimet, maalit ja jäänestoaineet. 1-butanolia sisältäviä kaupallisia tuotteita ovat esimerkiksi eräät painovärit, liimat ja erikoistinnerit [10.]

Testauksessa haluttiin myös selvittää materiaalin käytettävyyttä ja sopivuutta vaadittuun tarkoitukseen. AMPAC on materiaalina kovaa ja taipumatonta, minkä vuoksi suoritettiin laajat testausarjat selvittämään sen käytännöllisyyttä palopaikoilla. Myös pussien sulkemista C-kiskoilla testattiin.

C-kiskoilla suljettujen pussien saumausta suositellaan 2 vrk:n sisällä näytteen taltioinnista, jolloin voidaan varmistaa näytteiden säilyvyys. C-kiskoja voidaan käyttää uudelleen, ja puhdistukseksi riittää vesipesu, jolloin niistä irtoaa kiintoainees.

AMPAC-pusseilla ei todettu diffuusiota, ristikontaminaatiota eikä adsorptiota pussimateriaaliin. Materiaali kestää myös pakastamista, mikä helpottaa sen varastoinnista tekniikan autoissa. Pussien rullaaminen, taittelu tai kulmikkaan esineen olo näytteenä ei vähentänyt vastetta moottoribensiinin osalta, joskin hajonnat kasvoivat materiaalia rasi-tettaessa.

AMPAC-materiaali siis soveltuu palojätenäytteiden pakkaamiseen, kuljetukseen ja analysointiin HS-tekniikalla valituissa olosuhteissa.

Koska useilla yhdisteillä oli 2 kk:n säilytyksessä poikkeavan alhainen vaste, ei todennäköisesti kyseessä ole pakkausmateriaalin diffuusio vaan hetkellinen laitetekninen herkkyysoongelma.

Kaasuöljyn osalta voitaisiin vielä testata uudelleen lämmityksen lämmitysajan pidentämistä noin 2 h:iin ja verrata tämän uusinnan tulosta saman kaasuöljy määrän uutoksen tulokseen. Alkoholi-ketoniseokset voitaisiin yhdistää ja testata onko asetonilla vaikutusta muiden komponenttien diffundoitumiseen. Myös vertailuainekokoelman analyysit uudella pussimateriaalilla tullaan tekemään.

Lähteet

- 1 Rikoskemisti Niina Viitalan kanssa käydyt keskustelut 1.7–8.11.2013.
- 2 Riekkola Marja-Liisa & Höytyläinen Tuulia Kolonnikromatografia ja kapillarielektromigraatiotekniikat, 2. painos, Yliopistopaino, Helsinki 2002
- 3 Hendrikse J. Performance Testing & Comparison of different fire debris bags, Netherlands Forensic Institute, Ministry of Security and Justice 13.9.2011
- 4 Henry, C. L. Study of Nylon Bags for Packaging Fire Debris, Santa Clara County District Attorney`s Criminalistics Laboratory, San Jose, CA 2008
- 5 Gasoline Oxygenate Bibliography, USGS NAWQA VOC National Synthesis <http://sd.water.usgs.gov/nawqa/vocns/mtbe/bib/> 9.2013
- 6 Acronyms for compound-specific gasoline oxygenates, USGS, science for a changing world, NAWQA program- <http://sd.water.usgs.gov/nawqa/vocns/mtbe/bib/acronym.html> 9.2013
- 7 Borusiewicz R. Comparison of New Ampac Bags and FireDebrisPAK Bags as Packaging for Fire Debris Analysis, Institute of Forensic Research, Westerplatte 9, Krakow, Poland 4.6.2011
- 8 Grutters M., Dogger J. & Hendrikse J. Performance Testing of the New AMPAC Fire Debris Bag Against Three Other Commercial Fire Debris Bags, Netherlands Forensic Institute, Fire Debris Analysis 2012
- 9 Bassi L., Comment S. & Demolemont O. Use of Plastic Bags for the Collection of Fire Residues: Influence of the Sorptive Capacity of the Polymeric Layers, Institut de Police Scientifique, Ecole des Sciences Criminelles University of Lausanne, Switzerland. 2012
- 10 Rikosteknisen laboratorion oma palavien nesteiden vertailuainekokoelma, ylläpitäjä Keskusrikospoliisin Rikostekninen laboratorio 2013 (2005)

Ajo-ohjelmat

Työssä käytetyt ajo-ohjelmat

<p>PKEM1B GC-lämpötilaohjelma 35 °C (2 min), 14 °C/min, 270 °C (10 min) post run 0,5 min Injektori 225 °C Detektori 280 °C Kaasujen virtausnopeudet detektorissa Helium 1,1-1,6 ml/min (constant flow) Vety 40 ml/min Ilma 450 l/min Make up 40 ml/min Split-suhde 1:36 Retentioaikalukitus Tolueeni 4,85 min</p>	<p>ALKO2 GC-lämpötilaohjelma 35 °C (2 min), 10 °C/min, 260 °C (10 min) post run 300 °C 2 min Injektori 250 °C Detektori MS source: 230 °C MS quad: 150 °C AUX: 280 °C Massa-alue 19 - 300 Solvent delay 0 min Kaasujen virtausnopeus Helium 1,1-1,6 ml/min (constant flow) Split-suhde 1:27 Retentioaikalukitus Tolueeni 4,3 min</p>
<p>PKEM5 GC-lämpötilaohjelma 35 °C (2 min), 14 °C/min, 280 °C (20 min) post run 0,5 min Injektori 225 °C Detektori 280 °C Kaasujen virtausnopeudet detektorissa Helium 1,1-1,6 ml/min (constant flow) Vety 40 ml/min Ilma 450 l/min Make up 40 ml/min Split-suhde 1:36</p>	<p>BSIM2 GC-lämpötilaohjelma 35 °C (2 min), 10 °C/min, 260 °C (10 min) post run 300 °C 2 min Injektori 250 °C Detektori MS source: 230 °C MS quad: 150 °C AUX: 280 °C Ionit 43, 57, 91, 104, 105, 119, 128, 142, 237 Solvent delay 1,95 min Kaasujen virtausnopeus Helium 1,1-1,6 ml/min (constant flow) Split-suhde 1:27 Retentioaikalukitus Tolueeni 4,3 min</p>