

Ville Vieno

Menetelmänkehitys orgaanisten happojen analysoimiselle jatkuvatoimiselle online- ionikromatografi-massaspektrometrille

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

11.12.2017

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Ville Vieno Menetelmänkehitys orgaanisten happojen analysoimiselle jatkuvatoimiselle online-ionikromatografi- massaspektrometrille 22 sivua 11.12.2017
Tutkinto	Laboratorioanalytiikko
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma (AMK)
Ohjaajat	Jukka Niiranen, Yliopettaja Ulla Makkonen, Erikoistutkija
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Ilmatieteen laitoksen ilmanlaadun tutkimuslaboratoriossa Helsingissä. Se on osa ilmanlaadun tutkimusta.</p> <p>Orgaaniset hapot osallistuvat nukleaatioon eli pienhiukkasten syntyyn, jotka ovat osallisia pilvien muodostumiseen vaikuttaen ilmastoon ja ilmanlaatuun. Orgaanisista hapoista ja niiden vaikutuksesta ilmastoon on niukasti tutkimustietoa, mutta niillä uskotaan olevan ilmastoa viilentävä vaikutus.</p> <p>Opinnäytetyön aikana kokeiltiin kahden eri analyysimenetelmän soveltuvuutta MARGA-MS-laittekokonaisuudelle. Ongelmaksi muodostui se, että valtaosa MARGA-laitteistolle soveltuvista menetelmistä käyttävät karbonaattipohjaisia ajoliuoksia, jotka eivät sovi massaspektrometrille.</p> <p>Työtä suorittaessa kokeiltiin Dionex AS11 -kolonnia joka käyttää kaliumhydroksidijoliuosta ja Dionex CRD 300 -karbonaatinpoistajamoduulia.</p> <p>Kaliumhydroksidijoliuoksen ongelmaksi muodostui sisäisenä standardina käytetyn bromidin ja nitraatin samanlaiset retentioajat. Karbonaatinpoistajamoduuli ei kyennyt poistamaan riittävästi karbonaatteja ajoliuoksesta. Laittekokonaisuudelle soveltuvaa menetelmää ei löydetty opinnäytetyön suorittamisen aikana. Menetelmänkehitystä tullaan jatkamaan.</p>	
Avainsanat	MARGA, LCMS, orgaaniset hapot

Author Title	Ville Vieno Method Development for Semi-continuous Ion Chromatograph Mass Spectrometer to Measure Organic Acids
Number of Pages Date	22 pages 11 Dec 2017
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Jukka Niiranen, Principal Lecturer Ulla Makkonen, Senior Researcher
<p>This study was executed at the research laboratory of the Finnish Meteorological Institute. It is a part of an atmospheric composition research group.</p> <p>The organic acids participate in nucleation. This process creates particles that are involved in the formation of clouds that affect the climate and the quality of air. There is not much research data about the organic acids and their effect on climate, but they likely have a cooling effect.</p> <p>Two different methods were tested out for MARGA-MS. The main issue was that most of the methods that are suitable for MARGA use carbonate-based eluents that are not suitable for MS.</p> <p>Two methods were given a trial run. The first one used potassium hydroxide based eluent and a Dionex AS11-column. The second method used a Metrohm column with carbonate eluent and the Dionex CRD 300-carbonate removal module.</p> <p>The potassium hydroxide eluent was unsuitable as the retention time of the internal standard bromide had too similar retention time with nitrate. The carbonate removal module failed to remove enough carbonates from the carbonate-based eluent. No suitable method was found. The method development will be continued.</p>	
Keywords	MARGA, LCMS, organic acids

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
1.1	Työn tausta	1
1.2	Työn tavoite	1
1.3	Haasteet	4
2	Teoria	5
2.1	Orgaaniset hapot	5
2.2	Leviglukosaani	5
3	Jatkuvatoiminen online-ionikromatografia	6
3.1	Yleiskatsaus	6
3.2	Näytteenkeruulaitteisto	8
3.2.1	Yleiskatsaus	8
3.2.2	Kaasunäytteenkeruu pyörivällä märkädenuderilla	9
3.2.3	Hiukkasnäytteenkeruu höyrysuihkuhiukkaskeräimellä	10
3.3	Analyysilaitteisto	11
3.3.1	Ruiskukelkat	11
3.3.2	Nestekromatografi	11
3.3.3	Konsentrintikolonni	12
3.4	Tietokone	12
3.5	Virtauksensäätölaitteisto	12
3.6	Liuokset	12
3.6.1	Liuosten valmistus	12
3.6.2	Absorbanssiluos	13
3.6.3	Sisäinen standardiliuos	13
3.6.4	Ajoliuokset	13
3.6.5	Retentioaikojen tarkastukseen käytetyt standardiliuokset	14
4	Massaspektrometria	14
5	Menetelmänkehitys	15
5.1	Menetelmänkehityksen lähtökohdat	15
5.2	Ajoajan muutos	15
5.3	Näytteenkeruulaitteiston ohitus	16

5.4	Kaliumhydroksidijoliuos	16
5.4.1	Dionex Ionpac AS11 -kolonni	16
5.4.2	AS11-kolonnin menetelmä	17
5.4.3	Kaliumhydroksidijoliuos	17
5.4.4	AS11-Kolonnin käyttöönotto	18
5.4.5	Päätelmä AS11-kolonnin menetelmästä	18
5.5	Karbonaatinpoisto Dionex CRD 300 -karbonaatinpoistajamoduulilla	19
5.5.1	Dionex CRD 300 -karbonaatinpoistajamoduuli	19
5.5.2	Karbonaatinpoistajamoduulin käyttöönotto	19
5.5.3	Päätelmä karbonaatinpoistomenetelmästä	20
6	Tulokset ja pohdinta	21
7	Lähteet	22

Lyhenteet

BVOC	Biogenic volatile organic compound. Biogeeninen helposti haihtuva orgaaninen yhdiste.
ESI	Electrospray Ionization. Elektronisuihkuionisaatio.
HEPA	High Efficiency Particulate Air Filter. Korkean suorituskyvyn hiukkassuodatin.
MARGA	Monitor for AeRosols and Gases in Ambient Air. Jatkuvatoiminen online-ionikromatografi.
MS	Massaspektrometri
PM _{2.5}	Particulate matter 2.5. Halkaisijaltaan alle 2,5 mikrometrin hiukkanen.
PM ₁₀	Particulate matter 10. Halkaisijaltaan alle 10 mikrometrin hiukkanen.
SOA	Secondary organic aerosol. Sekundäärinen orgaaninen aerosoli.
UPS	Uninterrupted Power Supply. Keskeytymätön virransyöttö.

1 Johdanto

1.1 Työn tausta

Opinnäytetyö suoritettiin Ilmatieteen Laitoksen ilmanlaadun tutkimuslaboratoriossa Helsingissä. Ilmatieteen laitos on vuonna 1838 Helsingin yliopiston yhteyteen perustettu tutkimuslaitos, joka aloitti toimintansa Helsingin yliopiston magneettisena observatoriona. Laitoksen päätehtäviin kuului magnetismin tutkiminen, meteorologiset havainnot sekä tutkimustyö. 1800-luvun loppupuolella pääpaino siirtyi meteorologiaan ja lopulta vuonna 1881 laitoksen nimeksi muutettiin Meteorologinen päälaitos. Laitos sai nykyisen nimensä vuonna 1968. [1; 2.] Ilmatieteen laitos on toiminut vuodesta 2005 lähtien Helsingin yliopiston Kumpulan kampuksella sijaitsevassa Dynamicum-toimitalossa [3]. Laitos toimii Suomen liikenne- ja viestintäministeriön alaisuudessa [4]. Ilmatieteen laitos tarjoaa turvallisuuden ja elinkeinoelämän kannalta välttämättömiä sää-, meri- ja ilmastopalveluita ympärivuorokautisesti ja tekee tutkimustyötä. Sääpalveluihin lukeutuvat sääennusteet, varoitukset säätilan ja meren fysikaalisista muutoksista sekä lentosääpalvelut. Tutkimustyöhön kuuluvat tiedonkeruu merien ja ilmakehän tilasta sekä ilmatieteellinen-, meren-, napa-alueiden ja lähiavaruuden tutkimus. Ilmatieteen laitos tuottaa noin 300 julkaisua vuosittain. [5.]

Opinnäytetyö on osa ilmanlaadun tutkimusta. Orgaaniset hapot osallistuvat nukleaatioon eli pienhiukkasten syntyyn, jotka taas ovat osallisia pilvien muodostumiseen vaikuttaen ilmastoon ja ilmanlaatuun. Orgaanisista hapoista ja niiden vaikutuksesta ilmastoon on niukasti tutkimustietoa.

1.2 Työn tavoite

Työn tavoitteena oli kehittää MARGA-MS-laitekokonaisuudelle (jatkuvatoiminen online-ionikromatografi-massaspektrometri) menetelmä, jolla voisi mitata jatkuvatoimisesti orgaanisia happoja. Laitteen on tarkoitus kerätä ilmanäytteet massaspektrometriä varten. Tämän lisäksi MARGA mittaa ilmasta ionien ja kaasujen konsentraatiota tuntitasolla. Laitteen suuri etu on se, että näytteet voidaan analysoida tunti näytteenkeruun jälkeen, jatkuvatoimisuus ja runsas lyhyen aikavälin data. MARGA-laitteistoa ilman massaspektrometriä on käytetty Kumpulassa aikaisemmin seurantamittauksissa [6]. Seurantamittauksissa MARGA analysoi ilmasta vesiliukoisia

ioneja ja kaasuja UV-detektorilla. Laite suorittaa itse näytteenkäsittelyn, analyysin sekä kromatogrammien käsittelyn. MARGA myös kalibroi itsensä sisäisen standardin avulla.

Massaspektrometri on välttämätön happojen tunnistamisen vuoksi, sillä niitä on haastava erottaa ionikromatografisesti. Laitteen herkkyys auttaa erottamaan orgaanisia happoja, sillä niiden konsentraatio ilmassa on erittäin pieni. Tämän lisäksi massaspektrometri on erittäin selektiivinen, sillä mitattavat hapot ovat keskenään hyvin samankaltaisia yhdisteitä.

Orgaanisia happoja on mitattu aikaisemmin ionikromatografi-massaspektrometrillä. Erona aikaisempiin menetelmiin on se, että MARGA-MS-laittekokonaisuuden on tarkoitus toimia autonomisesti eli ilman jatkuvaa työntekijän valvontaa. MARGA-laitteisto mahdollistaa autonomisen näytteenkeruun ja analysoinnin. Tämä on suuri etu orgaanisia happoja analysoidessa, sillä ne haihtuvat ja reagoivat herkästi. Perinteisillä näytteenkeruumenetelmillä orgaaniset hapot ehtivät usein haihtua tai reagoida ennen, kuin näytteet ehditään analysoida.

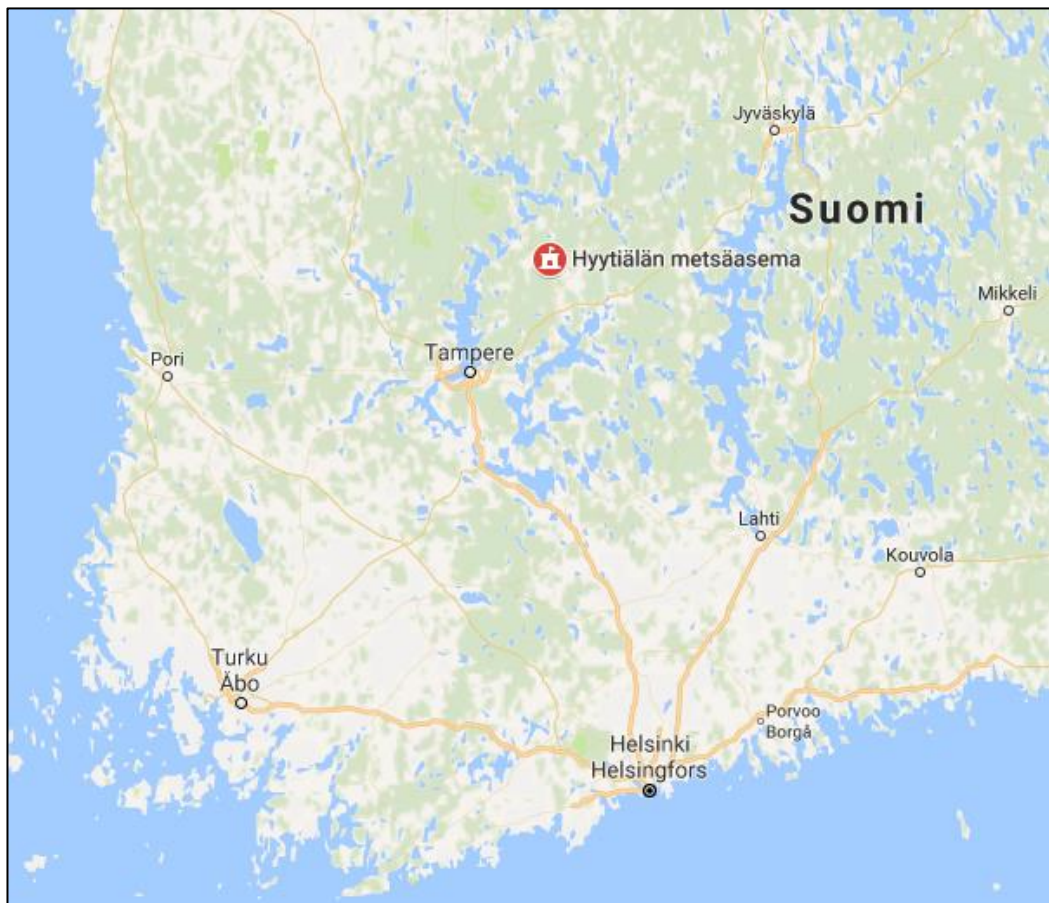
MARGA-MS laitekokonaisuudella on onnistuneesti mitattu amiineja Ilmatieteen laitoksella. Amiinimeja kerättiin MARGA-laitteiston kationipuolella ja analysoitiin massaspektrometrillä. Käytetty ajoliuos oli happopohjainen, mikä soveltui massaspektrometrille. Haasteena menetelmänkehityksen kannalta on se, että orgaanisia happoja on mitattava MARGA:n anionipuolen menetelmillä. Nämä menetelmät käyttävät usein karbonaattipohjaisia ajoliuoksia, jotka eivät sovellu massaspektrometrille.

Menetelmä helpottaisi tutkimustyötä, sillä orgaaniset hapot ovat erittäin herkästi reagoivia ja haihtuvia. Näytteet on analysoitava mahdollisimman pian, mikä tekee suuren datamäärän keräämisestä työlästä etenkin kenttäolosuhteissa. Käytännössä työntekijän pitäisi olla koko mittakampanjan ajan tutkimusasemalla ja analysoida näytteet välittömästi keräyksen jälkeen. Nykyiset menetelmät eivät ole tehokkaita orgaanisten happojen mittaamiseen ilmasta, sillä orgaaniset hapot ovat erittäin herkästi reagoivia ja haihtuvia. Ne reagoivat hapen kanssa jos näytteet kerätään esimerkiksi pusseihin. Suodattimille kerätessä ne haihtuvat.

Muita ilmasta mitattavia yhdisteitä voidaan kerätä esimerkiksi kuitu- tai membraanisuodattimille, jotka toimitetaan keruujakson jälkeen Ilmatieteen laitokselle

analysoitavaksi [7]. Suodatinkeruiden ongelmaksi orgaanisia happoja mitatessa muodostuvat viive näytteenkeruun ja analysoinnin välillä sekä pitkät keruuajat, jotka saattavat olla jopa useita päiviä. Tämän takia orgaanisten happojen ilmakonsentraation lyhyen aikavälin vaihteluita on vaikea havainnoida.

Työn ensimmäinen tavoite oli löytää MARGA-MS-laitekokonaisuudelle soveltuva menetelmä, jolla voisi kerätä ilmasta happonäytteitä ja mitata näitä, tämän jälkeen suorittaa menetelmälle osittainen validointi. Tämän jälkeen tarkoituksena oli viedä laitekokonaisuus Hyytiälän metsäasemalle, joka sijaitsee Juupajoella (kuva 1).



Kuva 1. Hyytiälän metsäaseman sijainti

Asema tarjoaa tiloja ja resursseja metsä- ja ympäristöalan tutkimukselle. Vuonna 2017 Ilmatieteen Laitoksella on kaksi tutkimuskäyttöön valjastettua parakkikonttia, joista kenttämittaukset suoritetaan. Orgaanisten happojen mittaamiseen sijainti on ideaalinen, sillä erityisesti boreaalisen vyöhykkeen kasvillisuus erittää runsaasti happoja.

1.3 Haasteet

Työn suorittamista vaikeutti merkittävästi MARGA-laitekokonaisuuden rajoittuneisuus. Esimerkiksi analyysiajan muuttaminen on mahdollista vain valmistajan huoltopalvelun kautta. Analyysiaikaa on myös mahdollista nostaa korkeintaan 58 minuutin mittaiseksi. Myös kolonnivalikoima on rajallinen. Muiden laitevalmistajien kolonneja kokeillessa ongelmaksi muodostui sisäisen paineen nousu. Paineen noustessa liian korkeaksi liitoskohdat saattavat alkaa vuotaa tai laite voi pysäyttää analyysin paineen noustessa yli sallittujen rajojen.

Laitekokonaisuuden toimintatapa esti manuaalinäytteensyötöt, mikä pidensi merkittävästi analyysiaikoja. Näytteiden matalien konsentraatioiden johdosta näytteensyöttösilmukan sijaan laitteessa oli konsentrintikolonne, jonka yhteydessä manuaalinäytteensyöttäminen ei ole mahdollista. Standardeja analysoitiin asettamalla laite mittaus-tilaan ja kiertämällä näytteenkeruulaitteisto. Manuaalinäytteensyötön analysoimiseen laitteistolta kuluu 15 minuuttia (ajoajasta riippuen), mutta työssä käytetyllä menetelmällä yhteen analyysiin kului kaksi tuntia.

Työssä käytettyjen orgaanisten happostandardien määrä oli myös erittäin rajallinen niiden hintavuuden takia. Osa standardeista vaati myös erityisen tilausluvan tai ne tuli syntetisoida erillisessä laboratoriossa.

Menetelmää joka soveltuisi MARGA-MS-laitekokonaisuudelle oli haastava löytää, sillä valtaosa orgaanisten happojen ionikromatografisista analyysimenetelmistä käyttävät karbonaatteja sisältäviä ajoliuoksia. Karbonaattipohjaiset ajoliuokset eivät ole yhteensopivia massaspektrometrin kanssa. Karbonaatteja sisältävät liuokset muodostavat kiteitä massaspektrometrin elektronisuihkuionisaatiokammioon aiheuttaen tukoksia.

Toistuvat laiteviat MARGA-laitteiston kanssa pysäyttivät työnteon useasti. Monesti vian etsimiseen kului runsaasti aikaa tai sitä ei huomattu välittömästi. Vasta analyysien jälkeen huomattiin, että dataa ei ollut tai se oli virheellistä. Laitteen ohjelmistolla ei ole mahdollista integroida syntyneitä kromatogrammeja manuaalisesti, mikä teki datan tulkittamisesta toisinaan ongelmallista.

Työn suorittamisen aikana MARGA-MS-laitekokonaisuudelle soveltuvaa menetelmää ei löydetty.

2 Teoria

2.1 Orgaaniset hapot

Orgaaniset hapot muodostuvat kasvillisuuden erittäessä ilmaan biogeenisiä helposti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (BVOC-yhdisteitä eli biogenic volatile organic compounds). Etenkin tiheiden boreaalisen vyöhykkeen eli pohjoisen havumetsävyöhykkeen biomien eli eloyhteisöjen kasvillisuus erittää runsaita määriä BVOC-yhdisteitä. Ilmakehässä nämä yhdisteet hapettuvat muodostaen orgaanisia happoja sekä karbonyyliyhdisteitä, jotka osallistuvat nukleaatioon eli hiukkasten muodostumiseen. Reaktion tuloksena syntyy SOA-molekyylejä (secondary organic aerosol). Arvioiden mukaan ilmakehässä on enemmän SOA-pienhiukkasia kuin ihmistoiminnan seurauksena syntyneitä hiukkasia. Aerosolihiukkasten syntymekanismia ei vielä tunneta. Taulukossa 1 esitellään mitattavat orgaaniset hapot.

Taulukko 1. Orgaaniset hapot joille menetelmää kehitetään. Happojen suomenkieliset nimet on lainattu lähteestä 8.

Suomenkielinen nimi	Englanninkielinen nimi	CAS-numero
Cis-3-kariikkihappo	Cis-3-carid acid	936-87-8
Pinikhappo	Pinic acid	473-73-4
Pinonihappo	Pinonic acid	473-72-3
Kamferihappo	Camphoric acid	560-09-8
Azeliinihappo	Azelaic Acid	123-99-9
Adipiinihappo	Adipic Acid	124-04-9
Karyofillihappo	Caryophillic acid	-
Karyofilliinihappo	Caryophillinic acid	-
Limoniinihappo	Limonic acid	-

Syntyneiden hiukkasten vaikutus ilmastoon on merkittävä, sillä arvioiden mukaan ne muodostavat noin puolet pilvipisaroiden muodostumisytimistä. Pilvipisaroiden muodostumisytimillä tarkoitetaan kiteitä, joihin ilmakehässä oleva vesihöyry tiivistyy muodostaen pilviä. Tämän lisäksi hiukkaset absorboivat ja sirottavat auringon säteilyä. Hiukkasilla on siis ilmastoa viilentävä vaikutus. [9.]

2.2 Leviglukosaani

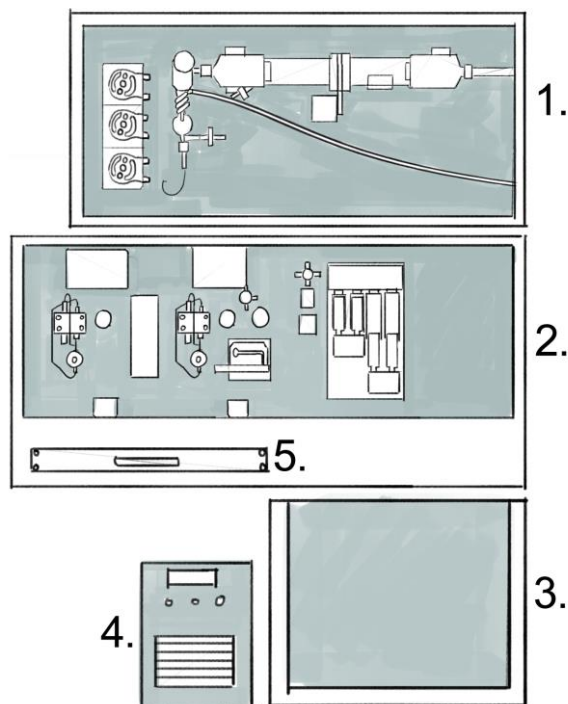
Orgaanisten happojen lisäksi haluttiin selvittää, voiko menetelmää käyttää myös leviglukosaanin mittaamiseen, joka on selluloosan ja tärkkelyksen pyrolyysin

seurauksena muodostuva orgaaninen yhdiste. Leviglukosaani on usein hiukkastutkimuksissa puun polton markkeri. Suomessa merkittäviä puunpoltosta muodostuvia hiukkaslähteitä ovat asuntojen ja saunojen puulämmitys, joka aiheuttaa merkittäviä pienhiukkaspäästöjä. [10.] Leviglukosaanin tarkkuutta näitä lähteitä seurattaessa on kuitenkin kyseenalaistettu, sillä sitä muodostuu eniten matalammissa lämpötiloissa (150–350 °C) [11.]. Työn kannalta leviglukosaanin mittaamisella ei ollut korkea prioriteetti.

3 Jatkuvatoiminen online-ionikromatografia

3.1 Yleiskatsaus

MARGA (Monitor for AeRosol and Gases from ambient air) on jatkuvatoiminen ja autonominen laitekokonaisuus (kuva 2), johon lukeutuu näytteenkeruulaatikko (Kuva 2.1), analyysilaatikko (kuva 2.2), ja pumppulaatikko (kuva 2.3). MARGA:n laitetelineessä on analyysilaitteiston lisäksi laitteen tarvitsemat liukokset sekä UPS eli keskeytymätön virransyöttö (kuva 2.4). Laitteistoa käytetään sen sisäänrakennetun tietokoneen avulla, jossa on laitteen sisälle taittuva näyttö ja näppäimistö (kuva 2.5).



Kuva 2. Kuva MARGA-laitteesta.

Laite kerää vesiliukoisia kaasu- ja aerosolikomponentteja ilmasta, analysoi ne ionikromatografisesti ja tulostaa kromatogrammin käyttöliittymäänsä. Tuloksia on mahdollista tarkastella ja käsitellä tunti näytteenkeruun jälkeen suoraan laitteen tietokoneella tai erillisellä MARGA Tools -ohjelmistolla. Ohjelmistolla on mahdollista muuttaa asetuksia, joiden perusteella kromatogrammit integroidaan, mutta manuaalinen integrointi ei ole mahdollista. Taulukossa 2 esitellään komponentit, joita MARGA on suunniteltu mittaamaan. Kaikkia taulukossa esiteltyjä komponentteja on mitattu aikaisemmin onnistuneesti laboratorioissa ja kenttäolosuhteissa. Toimivan menetelmän löydyttyä orgaanisten happojen lisäksi kyseisiä komponentteja halutaan mitata.

Taulukko 2. MARGA-laitteen mittaamat komponentit

Kaasut	Aerosolit
HCl	Cl ⁻
HNO ₃	NO ₃ ⁻
HNO ₂	SO ₄ ²⁻
SO ₂	NH ₄ ⁺
NH ₃	K ⁺
	Ca ²⁺
	Mg ²⁺
	Na ⁺

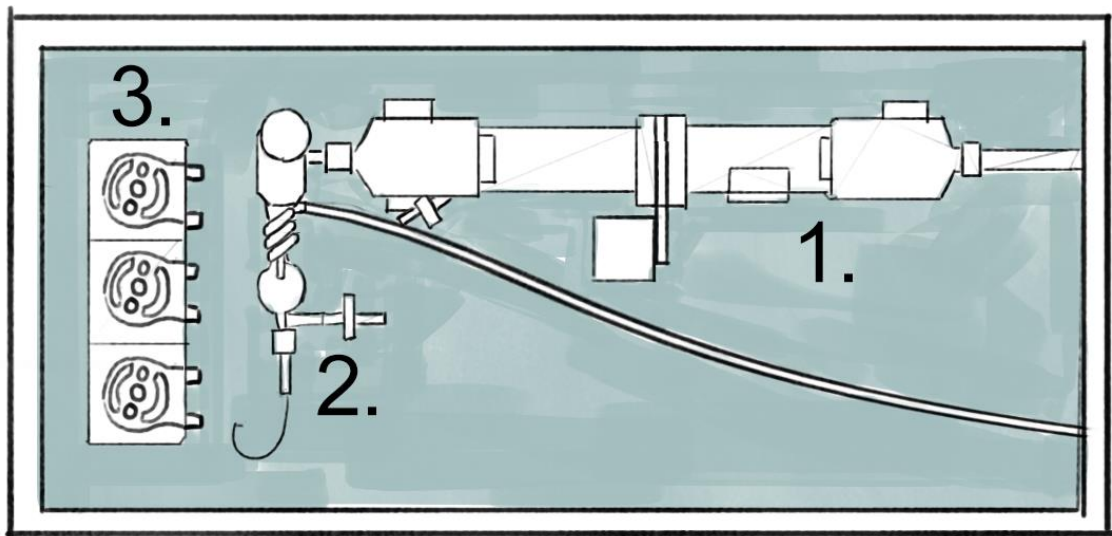
Uusien komponenttien lisääminen listaan tapahtuu laitevalmistajan välityksellä. Muuten käyttöliittymä antaa hälytyksen tuntemattomasta piikistä.

Laitekokonaisuus saa virtansa keskeytymättömästä virransyötöstä. Keskeytymätön virransyöttö on verkkovirtaan kiinnitetty laite, joka virranjakamisen lisäksi takaa tasaisen virransaamisen esimerkiksi lyhyen sähkökatkoksen aikana ja tasoittaa virransyötyssä ilmenevät epätasaisuudet, jotka voisivat vaurioittaa laitetta tai sammuttaa sen. Sähkönjakelun katkokset ja syöttöjännitteen epätasaisuudet ovat yleisempi ongelma tutkimusasemilla.

3.2 Näytteenkeruulaitteisto

3.2.1 Yleiskatsaus

Näytteenotto tapahtuu imemällä ilmaa tuloaukon läpi. Laitteeseen saapuva ilma päätyy aluksi pyörivään märkädenuderiin (kuva 3.1), joka uutaa siitä vesiliukoiset kaasut. Ilmanäyte jatkaa matkaa höyrystyskammeriin (kuva 3.2). Höyrystyskammerin tiivistä höyryä ilmassa olevien vesiliukoisten hiukkasten ympärille, jolloin ne saadaan kerättyä talteen.



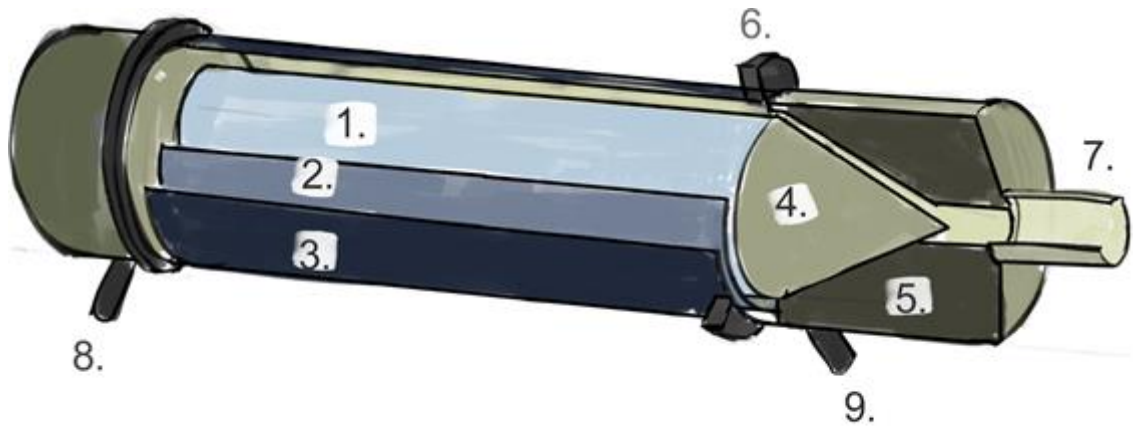
Kuva 3. Näytteenkeruulaatikko

Näytteenkeräimiin kaasut ja hiukkaset pumpataan analyysilaitteistoon peristalttisilla pumpuilla (kuva 3.3).

Kerättävien hiukkasten kokoa rajoitetaan asettamalla tuloaukon letkuun sykloni. Sykloni on kartionmallinen laite, jonka läpi ilmanäyte kulkeutuu. Syklonin sisällä ilma pyörii voimakkaasti, jolloin keskipakoisvoima erottaa näytteestä hiukkasia. Ilmatieteen laitoksella on käytössä PM_{10} ja $PM_{2.5}$ -hiukkasille soveltuvat syklonit. Laboratorioolosuhteissa tuloaukon letkuun kiinnitetään HEPA-suodatin (High Efficiency Particulate Air Filter). Suodattimen tehtävänä on suodattaa huoneilmassa esiintyvät kaasut ja hiukkaset, jotta ne eivät vaikuttaisi mittaustuloksiin. Tämä myös vähentää laitteiston likaantumista, mikä taas vähentää laitteen huoltotarvetta

3.2.2 Kaasunäytteenkeruu pyörivällä märkädenuderilla

Tuloaukosta virtaavasta ilmanäytteestä uutetaan ensiksi kaasut pyörivällä märkädenuderilla (kuva 4).



Kuva 4. Pyörivä märkädenuder

Pyörivä märkädenuder koostuu kahdesta sisäkkäisestä noin 30 cm pitkästä lasiputkesta (kuva 4.1 ja 4.3). Lasiputkien välissä virtaa ohut kalvo (noin 4 mm) absorbanssiliuosta (kuva 4.2). Lasiputkien päässä on teflonkartiot (kuva 4.4), jotka asetetaan näytteenkeruulaatikon seinämissä oleviin teflon-vastakappaleisiin (kuva 4.5). Nämä pitävät pyörivän märkädenuderin paikoillaan ja mahdollistavat sen vapaan pyörimisen. Lasiputken ja teflon-vastakappaleen välissä on kumitiiviste (kuva 4.6), joka estää veden ja ilman virtaamisen ulos märkädenuderista.

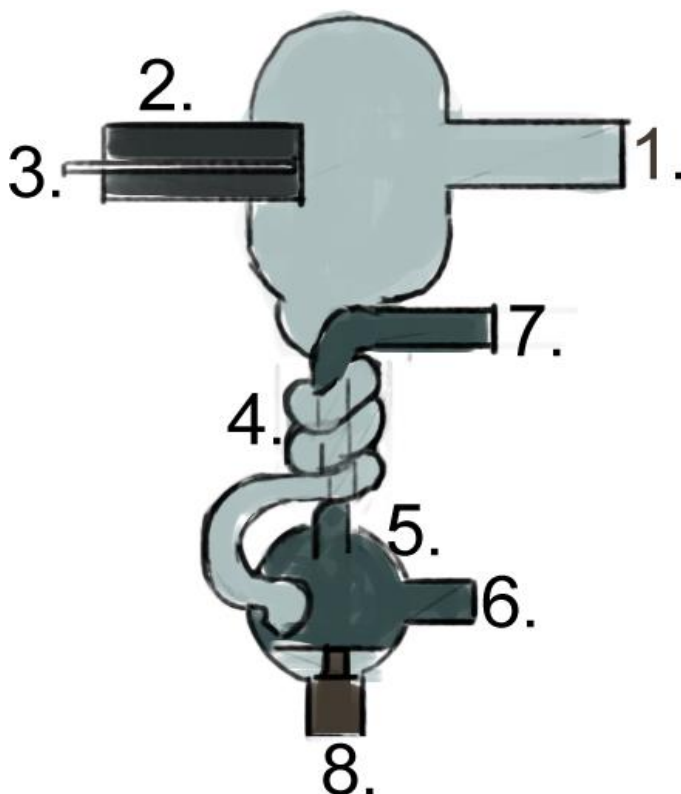
Tuloaukosta (kuva 4.7) virtaava ilmanäyte joutuu kosketuksiin absorbanssiliuoksen kanssa (kuva 4.2). Vesiliukoiset kaasut liukenevat tähän liuoskalvoon. Lasiputkien pyörimisliike saa liuoksen liikkumaan, mikä edesauttaa liukenemistä. Näytettä sisältävä liuos imetään analyysilaitteistoon poistumisaukosta (kuva 4.8). Uutta absorbanssiliuosta pumpataan sisääntuloaukosta (kuva 4.9). Tunnin aikana pyörivän märkädenuderin läpi virtaa 1 m³ ilmaa ja 20 ml absorbanssiliuosta. Pyörivän märkädenuderin läpi virrannut ilma siirtyy höyrystyskaskeräimeen.

Absorbanssiliuoskalvon pinnan korkeutta tarkkaillaan pintadetektorilla. Liuoksen pintaa voidaan säätää nostamalla tai laskemalla detektoria. Pinnan ollessa liian alhaalla

kaasuille ei ole tarpeeksi pinta-alaa imeytyä absorbanssiliuokseen, liian korkea taas pinta saa liuoksen valumaan höyrystyskammeriin.

3.2.3 Hiukkasnäytteenkeruu höyrystyskammerilla

Denuderista poistuva ilma saapuu höyrystyskammeriin (kuva 5). Höyrystyskammerin eristää ilmasta vesiliukoisia aerosolihiukkasia tiivistämällä niiden ympärille absorbanssiliuosta. Pisaroiden sisään jäävät hiukkaset voidaan kerätä pieneen vesialtaaseen ja pumpata analyysilaitteistoon.



Kuva 5. Höyrystyskammerin

Höyrystyskammerissa olevaan lämpöelementtiin (kuva 5.2) virtaa puhdasta absorbanssiliuosta kanavaa pitkin (kuva 5.3). Lämpöelementti kuumentaa liuoksen höyryksi. Höyrystyskammeriin virtaa ilmaa tuloaukosta (kuva 5.1). Tämä ilma kyllästyy höyryllä.

Ohjaamalla höyryllä kyllästetty ilma pitkän lasikierukan läpi (kuva 5.4) se jäähtyy. Kyllästyneen ilman jäähtyessä absorbanssiliuoshöyry alkaa tiivistymään, jolloin ilmassa olevat aerosolihiukkaset toimivat tiivistymispisteinä. Aerosolihiukkasten ympärille

muodostuu pisara. Aerosolihiukkasia sisältävät pisarat putoavat höyrysuihkuhiukkaskeräimen keräyskammion (kuva 5.5) pohjalle, josta liuos pumpataan analyysilaitteistoon liuoskanavaa pitkin (kuva 5.6).

Ilma, josta analysoitavat komponentin on eristetty, jatkaa kylmäloukkuun (kuva 5.7) joka jäädyttää sitä edelleen. Jäähdyneestä ilmasta tiivistynyt höyry pumpataan jätesäiliöön. Kylmäloukun jälkeen ilma siirtyy pumppuun, joka luo näytteenoton mahdollistavan alipaineen.

Höyrysuihkuhiukkaskeräimen pohjalla on detektori (kuva 5.8), joka tarkkailee jatkuvasti keräyskammion liuosinnan korkeutta. Pinnan korkeutta voidaan säätää ylimääräisellä liuoskanavalla, joka pumppaa keräyskammioon tarvittaessa lisää absorbanssiluosta. Virhetilanteessa keräyskammio voi täyttyä pintaan saakka, jolloin liuos imeytyy ilmavirran mukana kylmäloukun pieneen jäteastiaan, josta liuos pumpataan jätekanisteriin. Jos luosta imeytyy kylmäloukkuun liian nopeasti sitä päätyy pumppuun, jolloin pumppu on huollettava.

3.3 Analyysilaitteisto

3.3.1 Ruiskukelkat

Keruulaatikon keräämät näytteet pumpataan analyysilaitteen lasiruiskuihin, joiden tilavuus on 20 ml. Analyysilaitteistossa on kaksi ruiskukelkkaa, joissa kummassakin on kolme lasiruiskua: Kaasu- ja hiukkasnäytteiden lisäksi kelkassa on sisäiselle standardille oma ruiskunsa. Tyhjän ruiskukelkan täyttäessä ruiskuja toinen kelkka tyhjentää aikaisemmin kerättyä näytettä laitteen ionikromatografiin. Näytettä kerätään aina tunnin verran. Ruiskukelkkojen ajastuksen vuoksi näytteiden analysointi on hidasta jos manuaalinen näytteenotto ei ole mahdollista. Näytettä tulee kerätä aina tunti, jonka jälkeen analysointiin kuluu toinen tunti. Analyysiaikaa on mahdotonta pidentää yli tunnin mittaiseksi, sillä laitteen mittaussyklin muuttaminen ei ole mahdollista.

3.3.2 Nestekromatografi

MARGA:n nestekromatografi on isograattinen.

Ruiskuista virtaava näyte kulkeutuu venttiilijärjestelmän läpi, joka ohjaa näytteen jätteeseen tai analyysiin. Analysoitavaan näytteeseen sekoitetaan sisäistä standardia ja

se ohjataan laitteen anioni- tai kationipuolelle, jossa siihen sekoitetaan ajoliuos. Valmis näyte ohjataan kolonnien läpi ja lopuksi johtokykydetektoriin. Anioninäyte kulkee suppressorin läpi ennen analyysiä.

3.3.3 Konsentrintikolonne

Suomessa käytettäviin laitteisiin on asennettu konsentrintikolonnit havaitsemisrajan laskemiseksi. Suomen puhtaan ilmanlaadun ansiosta ilman hiukkasten määrä on erittäin pieni etenkin kaupunkialueen ulkopuolella olevilla mittausasemilla.

Konsentrintikolonnin huono puoli on se, että sen ollessa asennettuna manuaalinäytteensyöttö ei ole mahdollista. Konsentrintikolonne asennetaan näytteensyöttösilmukan tilalle.

3.4 Tietokone

MARGA-laitetta ohjataan sen sisäänrakennetulla tietokoneella. Tietokonetta käytetään laitteen sisälle taittuvalla näytöllä ja kursorinohjauskoskevällä varustetulla näppäimistöllä.

3.5 Virtauksensäätölaitteisto

Näytteenkeruu tapahtuu imemällä 1,0 m³ ilmaa tunnissa tuloaukon läpi laitteeseen. Ilmavirta saadaan aikaiseksi virtauksensäätölaatikossa olevalla alipainepumpulla. Pumpun virtausta säädetään virtausyksiköllä, joka on kalibroitava säännöllisin väliajoin. Kalibrointi tapahtuu MARGA-ohjelmiston sisäisen kalibrointiohjelman avulla. Opinnäytetyötä suorittaessa pumppuja ei kalibroitu, sillä laitteella ei mitattu ilmanäytteitä.

Pumpun yhteydessä virtauksensäätölaitteistossa on myös kylmäloukku, joka jäädyttää höyrysuihkuhiukkaskeräimestä saapuvaa kuumaa ilmaa tiivistäen siinä olevan vesihöyryn pisaroiksi, joka pumpataan pyörivän pumpun avulla jätesäiliöön.

3.6 Liuokset

3.6.1 Liuosten valmistus

Liuoksia valmistaessa kanisterien puhtaus on erityisen tärkeää kontaminaatioiden välttämiseksi. Suomen korkean ilmanlaadun vuoksi pienimmätkin kontaminaatiot vaikuttavat tuloksiin merkittävästi, sillä ilmasta mitattavien komponenttien konsentraatio

on erityisen pieni. Liuoskanisterit huuhdellaan 75 % etanolilla mahdollisten bakteerien tappamiseksi ja useaan otteeseen ultrapuhtaalla vedellä ennen niiden kuivaamista kuivauskaapissa.

3.6.2 Absorbanssiliuos

Absorbanssiliuos on pyörivään märkädenuderiin ja höyrysuihkuhiukkaskeräimeen pumpattava liuos, johon vesiliukoiset hiukkaset ja kaasut liukenevat analyysiä varten. Absorbanssiliuos on ultrapuhdasta vettä, jossa on erittäin matala konsentraatio vetyperoksidia (10 mg/l). Vetyperoksidi tappaa bakteerit, jotka voisivat lisääntyä laitteiston ohuissa letkuissa tukkien ne tai vääristää tuloksia häiritsemällä johtokykydetektorin toimintaa. Absorbanssiliuos valmistetaan täyttämällä 20 l kanisteri ultrapuhtaalla vedellä ja pipetoimalla sinne 0,6 ml vetyperoksidia automaattipipetilla.

3.6.3 Sisäinen standardiliuos

Sisäinen standardiliuos valmistetaan litiumbromidista erityistä huolellisuutta noudattamalla. MARGA sekoittaa jokaiseen näytteeseen sisäistä standardia. Väärin valmistettu liuos häiritsee laitteen jatkuvaa kalibroitua ja vääristää näin kaikkia tuloksia.

Standardiliuos valmistetaan kantaliuoksesta. Kantaliuos valmistetaan punnitsemalla 1 l mittapulloon 2 000 mg litiumbromidia. Erityispuhdasta vettä lisätään merkkiin asti. Liuospullo vuorataan alumiinifoliolla ja se säilötään jääkaappiin, jossa se säilyy 12 kuukautta.

Kantaliuoksesta valmistetaan sisäinen standardiliuos pipetoimalla 5 ml kantaliuosta automaattipipetillä 5 l mittapulloon, jonka jälkeen pullo täytetään erityispuhtaalla vedellä. Lopullinen konsentraatio on 160 µg/L litiumia ja 1840 µg/l bromidia. Valmis standardiliuos siirretään standardiliuoskanisteriin kaatamalla se varovaisesti mittapullosta. Kaataessa suppiloa ei käytetä kontaminaatoriskin vuoksi.

3.6.4 Ajoliuokset

Normaaliolosuhteissa laitteisto käyttää anionipuolella karbonaattipohjaista ajoliuosta ja kationipuolella metaanisulfonihappoajoliuosta. Työtä suorittaessa kationipuoli jätettiin huomioimatta, sillä kationimittauksilla laboratoriossa ei ollut väliä opinnäytetyön edistymisen kannalta.

Karbonaattiajoliuos valmistetaan punnitsemalla 8,6807 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja 6,7208 g NaHCO_3 . Kemikaalit liuotetaan erityispuhtaaseen veteen 2 l mittapullossa, jota ravistetaan käsin tai sekoittajassa kunnes kaikki näkyvät parikkelit ovat kadonneet. Valmis liuos suodatetaan tyhjiösuodattamalla, jotta mahdolliset liukenemattomat partikkelit eivät päädy laitteeseen. Suodattaessa käytetään 0,45 μm huokoskoon suodattimia. Suodatettu liuos kaadetaan 10 l kanisteriin, joka täytetään ultrapuhaalla vedellä. Karbonaattiajoliuos korvattiin työn aikana kokeilua varten kaliumhydroksidiliuoksella. Kaliumhydroksidiliuos valmistettiin kiinteästä kaliumhydroksidista. Ajoliuosta kokeiltiin lukuisilla eri konsentraatiolla.

3.6.5 Retentioaikojen tarkastukseen käytetyt standardiliuokset

Retentioaikoja tarkasteassa laitteeseen syötetään muiden työntekijöiden valmistamia standardiliuoksia, joita käytetään Ilmatieteen laitoksen muissa mittauksissa. Näitä standardiliuoksia ei kvantitoida.

4 Massaspektrometria

Massaspektrometri on analyysilaitte, joka erottelee ionisoituja näytteitä massa/varaus-suhteen perusteella. Työssä käytettiin Shimadzu LCMS-2020-laitetta, jonka nestekromatografipuoli oli korvattu MARGA-laitteistolla. Massaspektrometrissä oli yksittäinen kvadrupoli. Laitteessa käytettiin elektronisuihkuionisaatiokammiota ionisaatiomenetelmänä. Laitteen tiedot esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3. Massaspektrometrin tiedot

Laitteen osa	Nimi
Massaspektrometri	Shimadzu LCMS-2020
Ionisaatiomenetelmä	Elektronisuihkuionisaatio
Venttiiliyksikkö	Shimadzu FCV-20AH2
Nestekromatografi (2 kpl)	Shimadzu LV-20AD
Viestintäväylämoduuli	Shimadzu CBM-20A
Tyypigeneraattori	Peak Scientific NM32LA

Näyte johdettiin MARGA-laitteistosta massaspektrometriin asentamalla kapillaari anionipuolen detektorista massaspektrometrin näytteensyöttöön. Normaaliolosuhteissa tämä kapillaari menee jätekanisteriin. Laitteet yhdistettiin toisiinsa kiinnittämällä MARGA-laitteistosta signaalin antava johto massaspektrometrin viestintäväylämoduuliin, joka signaalin saatuaan aloitti analyysin.

Ennen massaspektrometrin kytkemistä MARGA-laittekokonaisuuteen se purettiin osittain, puhdistettiin ja sille suoritettiin automaattinen kalibrointi. Massaspektrometrille ei kehitetty menetelmää orgaanisten happojen mittaamiseksi, sillä kokeiltuja menetelmiä ei saatu yhteensopiviksi massaspektrometrin kanssa.

5 Menetelmänkehitys

5.1 Menetelmänkehityksen lähtökohdat

Menetelmänkehityksen lähtökohta oli selvittää, mikä ajoliuos ja kolonni sopivat MARGA-MS-laittekokonaisuudelle happojen mittaukseen. Työtä rajoittava tekijä oli MARGA. Valtaosa MARGA:lle soveltuvista menetelmistä käyttivät karbonaattipohjaisia ajoliuoksia, jotka eivät ole yhteensopivia massaspektrometrin kanssa. Karbonaatit muodostavat kiteitä ionisaatiovaiheessa, jotka tukkivat ionisaatiokammion. Tukoksien putsaminen on työlästä ja vaatii analyysien pysäyttämistä. Menetelmää kehittäessä todettiin, että tukkeutuminen ei olisi ongelma, jos laite pystyisi toimimaan esimerkiksi viikon ilman puhdistusta.

Työskentely aloitettiin selvittämällä, olivatko Ilmatieteen laitoksen muut työntekijät mitanneet onnistuneesti orgaanisia happoja ionikromatografi-massaspektrometrillä. Yksi tällainen menetelmä löydettiin ja sitä päätettiin kokeilla. Menetelmä käytti Dionex Ionpac AS11 -kolonnia ja kaliumhydroksidijoliuosta, jotka vaikuttivat MARGA-MS-laittekokonaisuudelle sopivilta.

5.2 Ajoajan muutos

MARGA:n analyysiajan vakiopituus on 15 minuuttia. Sitä ei ole mahdollista muuttaa ilman laitevalmistajan työntekijää. Ajoaika päätettiin muuttaa ennen analyysien aloittamista mahdollisimman pitkäksi, sillä tutkittavien happojen eluointiaikoja eri metodeilla oli haastava arvioida. Liian pitkä ajoaika ei haitannut työntekoa, sillä MARGA:lla on sen toimintaperiaatteen vuoksi mahdollista analysoida korkeintaan yksi

hiukkas- ja kaasunäyte tunnissa, tai yksi näyte puolessa tunnissa. Onnistuneen menetelmän löydyttyä analyysiaikaa olisi voitu lyhentää optimaaliseksi, jotta syntyneet kromatogrammit sisältäisivät vähemmän tyhjää dataa.

Työ aloitettiin tilaamalla muutos analyysiaikaan, joka pidennettiin 26 minuuttiin. Tämä oli pisin mahdollinen analyysiaika, joka MARGA:lle oli mahdollista asettaa.

5.3 Näytteenkeruulaitteiston ohitus

Työtä suorittaessa manuaalinäytteen syötöt eivät olleet mahdollisia laitteessa olleen konsentrintikolonin vuoksi, joten näytteiden analysoimiseksi näytteenkeruulaatikon näytteenkeruu jouduttiin kiertämään.

Mittaustilassa analyysilaitteisto imee näytteen pyörivästä märkädenuderista ja höyrysuihkuhiukkaskeräimestä. Näytteenkeräimistä analyysilaitteistoon menevät letkut irrotettiin ja upotettiin mittapulloihin, joissa oli mitattavia standardiliuoksia. Näin lasiruiskut imivät mittapulloista näytettä ohittaen keruulaitteiston.

Ratkaisun haittapuolena oli pyörivän märkädenuderin ja höyrysuihkuhiukkaskeräimen täyttyminen. Kerätyt näytteet kertyivät näytteenkeräimiin, sillä ne eivät päässeet siirtymään analyysilaitteistoon. Ongelma ratkaistiin tyhjentämällä nämä liuoksista manuaalisesti säännöllisin väliajoin.

5.4 Kaliumhydroksidijoliuos

5.4.1 Dionex Ionpac AS11 -kolonni

Ilmatieteen laitoksella oli käytetty aikaisemmin Dionex AS11 -kolonnia ionikromatografi-massapektrometrin kanssa. Kolonni on suunniteltu lukuisten eri epäorgaanisten anioneiden ja orgaanisten happojen mittaukseen helpoista matriiseista, kuten ruoka-, juoma- ja vesinäytteistä. Kolonni käyttää kaliumhydroksidieluenttia, joka on yhteensopiva MARGA-MS-laittekokonaisuuden kanssa. AS11-kolonni on ainoa Dionexin valmistama kolonni, joka soveltuu tähän tarkoitukseen. Kolonnin mukana on IonPac AG11 -esikolonni, joka liitetään AS11-kolonnin eteen. Sen tehtävänä on poistaa kontaminantteja ja sen vaihtaminen on edullisempaa ja helpompaa kuin analyttisen kolonnin vaihtaminen. Suojakolonni pidentää retentioaikoja noin 20 % valmistajan ohjeen mukaan. [12.]

5.4.2 AS11-kolonnin menetelmä

AS11-kolonne on suunniteltu käyttämään kaliumhydroksidijoliuosta. Kyseisellä menetelmällä on aikaisemmin mitattu onnistuneesti orgaanisia happoja ionikromatografi-massaspektrometrillä Ilmatieteen laitoksen toteuttamissa kokeiluissa.

Menetelmä käytetään gradienttijaio-ohjelmaa, mikä ei ole mahdollista toteuttaa MARGA-laitteistolla. Tämä mahdollistaisi laajemman yhdistekirjon mittaamisen. Mitattavien orgaanisten happojen ollessa hyvin samanlaisia uskottiin, että menetelmä toimisi ilman gradienttia, sillä yhdisteiden eluointiaikojen uskottiin olevan samankaltaisia. Happojen tarkemmat konsentraatiot saataisiin selville massaspektrometrillä. Menetelmää päätettiin kokeilla eri kaliumhydroksidikonsentraatioilla aloittaen matalalla konsentraatiolla. [12.]

5.4.3 Kaliumhydroksidijoliuos

Kokeita varten valmistettiin noin 2,5 mmol/l kaliumhydroksidiliuos liuottamalla kiinteää kaliumhydroksidia erityispuhtaaseen veteen. Liukset valmistettiin arvioimalla kaliumhydroksidin määrä ja ajoliuoksia laimennettiin kesken ajojen silmämääräisesti lisäämällä erityispuhdasta vettä ajoliuokseen, josta osa oli kulunut. Menetelmänkehityksen kannalta oli tärkeintä saada suuntaa antavaa dataa menetelmän ja kolonnin toimivuudesta.

kaliumhydroksidijoliuoksessa ei saanut esiintyä lainkaan karbonaatteja, sillä ne muodostaisivat kiteitä massaspektrometrin elektronisuihkuionisaatiokammioon tukkien laitteen. Valmis ajoliuos ei saanut olla yhteydessä ilman kanssa, sillä ilmasta imeytyisi siihen hiilidioksidia. Valmistajan ohjeen mukaan liuosta tuli säilyttää heliumilla tai tyypellä paineistetussa kanisterissa. Työssä käytettiin heliumia, sillä laboratoriollla oli hallussaan valmiiksi käyttöön sopivia helium-pulloja.

kaliumhydroksidin liuottamisen jälkeen ajoliuosta kuplitettiin heliumilla noin 20 minuuttia, jotta valmistuksen yhteydessä liuokseen ilmasta imeytyneestä hiilidioksidista päästäisiin eroon. MARGA:an kytkemisen jälkeen liuoskanisteriin kytkettiin helium-pullo, josta laskettiin jatkuvasti matalalla paineella helium-kaasua ajoliuoskanisteriin. Tällä saavutettiin kanisterin sisälle hieman ympäristöä korkeampi paine, jolloin kanisteriin ei päässyt virtaamaan ilmaa. [12.]

5.4.4 AS11-Kolonnin käyttöönotto

Työssä käytettiin käytettiin AS11-kolonnia ja suojakolonnia, jotka olivat olleet varastossa pitkän aikaa. Kolonnit elvytettiin ruiskuttamalla niiden läpi erityispuhdasta vettä ja kaliumhydroksidijoliuosta. Ennen kolonnien kytkemistä MARGA-laitteistoon anionipuolen karbonaattijoliuos korvattiin ultrapuhtaalla vedellä, jotta mahdolliset karbonaattijäämät ja epäpuhtaudet saatiin huuhdeltua pois laitteistosta.

Elvytetyt kolonnit vaihdettiin anionikolonnin tilalle onnistuneesti. Laitteeseen kiinnitettiin kaliumhydroksidijoliuos. Laitetta pidettiin mittaustilassa vuorokauden yli, jotta kolonnien läpi virtaava ajoliuos stabiloisi ne ja eluoisi mahdolliset epäpuhtaudet ulos kolonnien sisältä. Johtokyvyn stabiloitua suoritettiin manuaalinäytteensyöttö käyttäen vanhentunutta anionistandardiliuosta, mitä varten konsentroitikolonne vaihdettiin näytteensyöttösilmukkaan. Käytetty anionistandardiliuos oli valmistettu aiemmin toista työntekijää varten. Tuloksena MARGA:n piirtämään kromatogrammiin syntyi teräviä piikkejä, joten kolonne todettiin toimivaksi. Kromatogrammia ei tallennettu. Tarkat pitoisuudet eivät olleet kokeen kannalta kiinnostavia, sillä tarkoituksena oli vain nähdä toimiiko AS11-kolonne. Kokeita suorittaessa detektorin läpi virtaava liuos ohjattiin jätekanisteriin. Massaspektrometri ei ollut kokeiden aikana päällä.

Onnistuneen käyttöönoton jälkeen mitattavia anioneja manuaalisytettiin laitteeseen yksitellen niiden retentioaikojen selvittämiseksi. Heti kokeiden alussa huomattiin, että nitraattipiikin ja bromidipiikin retentioajat olivat lähes identtiset (taulukko 4).

Taulukko 4. MARGA:lla AS11-kolonnilla analysoitujen yhdisteiden retentioajat 2,5 mmol/l kaliumhydroksidijoliuoksella

Analyytti	Retentioaika (min)
Br ⁻	6,00
NO ₃ ⁻	6,12
SO ₄ ²⁻	14.81

Ongelmaa yritettiin ratkaista muuttamalla ajoliuoksen konsentraatiota, mutta piikkejä ei saatu erottumaan toisistaan.

5.4.5 Päätelmä AS11-kolonnin menetelmästä

Menetelmää kokeillessa ongelmaksi muodostui sisäisenä standardina käytetyn bromidipiikin ja nitraattipiikin päällekkäisyys. MARGA käyttää bromidia jatkuvasti

kromatogrammien kalibroimiseen, minkä takia sen virheetön näkyminen on välttämätöntä laitteen toiminnan kannalta. Nitraatti on yksi yleisimmistä mitattavista anioneista, mikä tekee menetelmästä käyttökelpottoman laitekokonaisuuden kanssa.

Menetelmää olisi mahdollista käyttää, jos MARGA toimisi massaspektrometrille vain näytteensyöttäjänä. Tällöin ionikromatografian tulokset olisivat hyödyttömiä, mutta orgaanisia happoja saataisiin mitattua.

5.5 Karbonaatinpoisto Dionex CRD 300 -karbonaatinpoistajamoduulilla

5.5.1 Dionex CRD 300 -karbonaatinpoistajamoduuli

Dionex CRD 300 on Dionexin kehittämä karbonaatinpoistajamoduuli, joka perustuu selektiivisesti kaasua läpäisevään membraaniin. CRD 300 on suunniteltu käytettäväksi karbonaattijoliuksen kanssa. Valmistaja ei lupaa täydellistä karbonaatinpoistoa. Työtä suunnitellessa todettiin, että edes osittainen karbonaatinpoisto riittäisi, kunhan massaspektrometriin ei kertyisi karbonaattikiteitä liian nopeasti. Säännöllinen puhdistaminen olisi mahdollista toteuttaa myös kenttämittausten yhteydessä.

Karbonaatinpoistajamoduulin sisällä on kapillaari, jonka lävitse näyte virtaa. Kapillaarin seinämät on päällystetty ohuella hiilidioksidia läpäisevällä silikonimembraanilla. Kapillaari kulkee regenerointiliuosletkun sisällä, jonka läpi pumpataan 200 mM natriumhydroksidia, joka auttaa hiilidioksidin poistumista karbonaatin muodossa.

Näytteessä olevat karbonaatit poistetaan hiilidioksidin muodossa ennen sen saapumista detektoriin. Karbonaatinpoistaja asetetaan laitteen supressorin ja detektorin väliin. [14, 15.]

5.5.2 Karbonaatinpoistajamoduulin käyttöönotto

Valmistajan ohjeen mukaisesti karbonaatinpoistajamoduulin eluenttiportin läpi ruiskutettiin noin 3 ml ja ultrapuhdasta vettä, regenerointiliuosportin läpi ruiskutettiin noin 5 ml. Moduulin annettiin odottaa kymmenen minuuttia, jonka aikana sisälle ruiskutettu vesi kostutti selektiivisesti puoliläpäisevän membraanin.

Regenerointiliuosten virtausta varten karbonaatinpoistajamoduuliin liitettiin erillinen peristalttinen pumppu. Pumppu kalibroitiin mittaamalla sen pumppausnopeutta mittalasin avulla. Nopeus säädettiin niin, että liuosta kulki noin 1 ml minuutissa. Valmistajan ohjeessa suositeltiin virtausnopeudeksi 1-2 ml minuutissa. Moduulin regenerointiliuosportteihin kiinnitettiin letkut, jotka kulkivat peristalttisen pumpun läpi regenerointiliuospulloon. [14, 15.]

5.5.3 Päätelmä karbonaatinpoistomenetelmästä

Karbonaatinpoistaja poisti merkittävän osan karbonaateista mikä ilmeni johtokyvyn muutoksena. Tästä huolimatta massaspektrometriin yhdistämisen jälkeen karbonaatit muodostivat kiteitä elektronisuihkuionisaatiokammioon ajojen käynnistyttyä tukkien elektronisuihkuioniosaatiokammion ja ESI:n kapillaarin (kuva 6).



Kuva 6. Karbonaatin likaama elektronisuihkuionisaatiokammio

Elektronisuihkuionisaatiokammio tukkeutui nopeasti MARGA:n ja massaspektrometrin yhdistämisen jälkeen. Tämä näkyi siitä, että näytteen virtaus massaspektrometriin keskeytyi.

6 Tulokset ja pohdinta

Kokeillut menetelmät eivät osoittautuneet toimiviksi MARGA-MS-laitekokonaisuuden kanssa. Menetelmiä ei päästy validoimaan eikä laitekokonaisuutta kuljettamaan kenttäkäyttöön. Menetelmänkehitystä tullaan jatkamaan myöhemmin uudelleen. Menetelmänkehityksen aikana kuitenkin opittiin laitekokonaisuuden toimintaperiaatteista ja rajoitteista. Tätä uutta tietoa voidaan hyödyntää tulevaisuudessa menetelmänkehityksen lisäksi muita mittauksia suorittaessa.

Dionex AS11 -kolonnin ja kaliumhydroksidijoliuoksen ongelmaksi muodostuivat anionipuolen sisäisenä standardina käytetyn bromidin ja nitraatin samankaltaiset retentioajat. Jos laitekokonaisuudella haluttaisiin mitata pelkästään orgaanisia happoja MARGA voisi toimia pelkkänä näytteenäytelaitteena. Tämä kuitenkin tarkoittaisi sitä, että mitta-asemalle tulisi viedä paljon tilaa ja resursseja vievä laite joka tuottaisi vain pienen osan datasta jota se voisi tuottaa. Jos sisäistä standardia olisi mahdollista muuttaa tai nitraatti suodattaa ilmanäytteestä pois menetelmä olisi toimiva. Kolonnia olisi myös mahdollista kokeilla toisella vastaavalla emäksellä.

Dionex CRD 300 -karbonaatinpoistajamoduuli ei osoittautunut riittävän tehokkaaksi karbonaatinpoistajaksi. Menetelmä ei toiminut, sillä näytevirta massaspektrometriin tukkeutui karbonaatin johdosta. Ionisaatiomenetelmien muuttaminen ei korjaisi ongelmaa, sillä karbonaatit voivat tukkia näistä jokaisen. Jatkokehitystä voisi tehdä esimerkiksi laskemalla ajoliuoksen karbonaattikonsentraatiota. Tällöin moduulin karbonaatinpoistoteho saattaisi olla riittävä. Yksi mahdollisuus olisi myös selvittää, onko tehokkaampaa karbonaatinpoistajamoduulia olemassa tai laittamalla useampi moduuli peräkkäin sarjaan.

MARGA-MS-laitekokonaisuudelle voisi myös etsiä lisää erilaisia kolonneja ja ajoliuoksia. Ajoliuoksen pitäisi olla massaspektrometriin soveltuva ja sen tulisi sopia MARGA-laitteistolle. Erilaisia näytteenkeruumenetelmiä pelkästään orgaanisille hapoille voisi yrittää etsiä. Erillisen näytekeräimen rakentaminen LCMS-laitteelle olisi myös mahdollista.

7 Lähteet

- 1 Ilmatieteen laitoksen tiedotearkisto, ajankohtaista. [verkkosivusto, viitattu 14.6.2017] <http://ilmatieteenlaitos.fi/ajankohtaista/632306>
- 2 Ilmatieteen laitos, organisaatio. [verkkosivusto, viitattu 14.6.2017] <http://ilmatieteenlaitos.fi/historia>
- 3 Ilmatieteen laitoksen tiedotearkisto. [verkkosivusto, viitattu 14.6.2017] <http://ilmatieteenlaitos.fi/tiedote/1131448240>
- 4 Ilmatieteen laitoksen verkkosivusto. [verkkosivusto, viitattu 14.6.2017] <http://ilmatieteenlaitos.fi/ilmatieteen-laitos>
- 5 Ilmatieteen laitos, tutkimustoiminta. [verkkosivusto, viitattu 15.6.2017] <http://ilmatieteenlaitos.fi/tutkimustoiminta>
- 6 Ilmatieteen laitos, MARGA [verkkosivusto, viitattu 16.6.2017] <http://ilmatieteenlaitos.fi/marga>
- 7 Ilmatieteen laitoksen ilmanlaatumittausten laatu järjestelmien kuvaus. [verkkodokumentti, viitattu 19.6.] <http://ilmatieteenlaitos.fi/ilmanlaadun-mittaukset>
- 8 M. Hemmilä, *Vesiliukoisten yhdisteiden määrittäminen ilmakehän pienhiukkasista ja kaasuista*. Helsingin yliopiston analyttisen kemian laboratorio, Pro Gradututkielma, 15.10.2013.
- 9 M. Vestenius, H. Hellén, J. Levula, P. Kuronen, K.J. Helminen, T. Nieminen, M. Kulmala, H. Hakola, *Acidic reaction products of monoterpenes and sesquiterpenes in atmospheric fine particles in a boreal forest*. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014.
- 10 K. Saarnio, *Chemical characterization of fine particles from biomass burning*. Helsinki, Ilmatieteen laitos: Finnish meteorological institute contributions, 2013.
- 11 Roy M. Harrison, David C.S. Beddows, Alan M. Jones, Ana Calvo, Célia Alves, Casimiro Pio. *An evaluation of some issues regarding the use of aethalometers to measure woodsmoke concentrations*. Atmospheric Environment Volume 80, s. 540-548, 2013.
- 12 *Product manual for Thermo Scientific Dionex IonPactm AS11 and AG11 Columns*. Thermo Scientific, 2009.
- 13 *Thermo Scientific Dionex IonPac AS11-HC-4µm Anion-Exchange Column Product Specifications*. Thermo Scientific, 2013.
- 14 *Carbonate Removal Decive CRD 300*. Thermo Scientific, 2008.
- 15 T. Christison, J. Rohrer, *Reducing Carbonate Interference in Anion Determinations with the Carbonate Removal Device (CRD)*. Thermo Scientific, 2016

