

Timo Urbano

GC-SCD/FID, käyttöönotto ja ilmanäytteiden analyysin validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioala

Opinnäytetyö

11.11.2018

Tekijä Otsikko	Timo Urbano GC-SCD/FID, käyttöönotto ja ilmanäytteiden analyysin validointi
Sivumäärä Aika	31 sivua 11.11.2018
Tutkinto	Laboratorioanalytikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ammatillinen pääaine	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Lehtori Mia Ruismäki Vanhempi asiantuntija, FT Tiina Rantio Asiantuntija, Laboratoriotekniikan insinööri Patrik Paxal
<p>Opinnäytetyö tehtiin Työterveyslaitoksen työympäristölaboratorioissa Helsingin toimipisteessä. Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön uusi analyysilaitte ja menetelmä ilmanäytteille pelkistyneiden rikkiyhdisteiden ja kaasumaisten hiilivetyjen analysoimiseksi. Tutkittavina rikkiyhdisteinä olivat rikkivety (<math>H_2S</math>), karbonyylisulfidi (COS), metyylimerkaptanaani (<math>CH_4S</math>), etyylimerkaptanaani (<math>C_2H_6S</math>) ja dimetyylisulfidi (DMS) sekä hiilivetyinä metaani (<math>CH_4</math>), etaani (<math>C_2H_6</math>), propaani (<math>C_3H_8</math>) ja butaani (<math>C_4H_{10}</math>). Yhdisteet analysoitiin GC-SCD/FID – laitteistolla, joka on optimoitu kaasunäytteille.</p> <p>Analyysimenetelmänä GC-SCD on monivaiheinen havaitsemismenetelmä rikkiyhdisteille, jossa komponentit ensin erotellaan toisistaan kaasukromatografissa. Erottuneet yhdisteet poltetaan korkeassa lämpötilassa ja palamistuotteena syntynyt rikkimonoksidi (SO) sekoitetaan otsonin (<math>O_3</math>) kanssa. Reaktiosta tuotettu valo suodatetaan optisesti, signaali vahvistetaan ja detektoidaan. Tämä signaali on lineaarisesti verrannollinen näytteen sisältämän rikin määrään.</p> <p>Työnsuoritus aloitettiin ajo-parametrien optimoinnilla. Validoinnin parametreinä olivat toteamis- ja määritysraja, mittausepävarmuus sekä säilyvyyskokeet. Toteamisrajaksi kaikille rikkiyhdisteille saatiin alle <math>&lt;0,02</math> ppm ja kokonaismittausepävarmuudeksi 14–39 %, riippuen yhdisteestä ja pitoisuustasosta.</p> <p>Kevyiden hiilivetyjen osalta toteamisrajaksi saatiin kaikille yhdisteille <math>&lt;0,25</math> ppm ja kokonaismittausepävarmuudeksi 10–46 % pitoisuudesta ja yhdisteestä riippuen.</p> <p>Säilyvyyskokeet osoittivat, että rikkiyhdisteet tulisi analysoida 48 tunnin sisällä. Metaanin, etaanin, propaanin ja butaanin pitoisuuksissa tapahtui muutoksia vasta 120 tunnin kuluttua näytteenotosta.</p> <p>Työterveyslaitos tulee hyödyntämään analyysijä palvelutoiminnassaan.</p>	
Avainsanat	Ilmanäytteet, rikkiyhdisteet, hiilivedyt, validointi, SCD, FID

Author Title	Timo Urbano Implementation and Validation of GC-SCD/FID
Number of Pages Date	31 pages 11 November 2018
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Professional Major	Laboratory Sciences
Instructors	Mia Ruismäki, Lecturer Tiina Rantio, Ph.D, Senior Specialist Patrik Paxal, Specialist, Bachelor of laboratory services
<p>This thesis was made at the Finnish Institute of Occupational Health at Work environment laboratories. The aim was to introduce a new analytical apparatus and method for the analysis of air samples of reduced sulfur compounds and gaseous hydrocarbons. The sulfur compounds to be examined were hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S), carbonyl sulphide (COS), methyl mercaptan (CH<sub>4</sub>S), ethyl mercaptan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S) and dimethyl sulphide (DMS) and as gaseous hydrocarbons methane (CH<sub>4</sub>), ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) and butane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>). The compounds were analyzed by GC-SCD / FID optimized for gas samples.</p> <p>As an analytical method, GC-SCD is a multistage detection method for sulfur compounds where the components are first separated from each other in a gas chromatograph. The separated compounds are burnt at high temperature and the sulfur monoxide (SO) generated as a combustion product is mixed with ozone (O<sub>3</sub>). The light generated from the reaction is optically filtered, the signal is amplified and detected. This signal is linearly proportional to the amount of sulfur contained in the sample.</p> <p>Work execution started by optimizing by GC-SCD / FID parameters. Validation parameters were the limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ), measurement uncertainty, and stability. The detection limit for all sulfur compounds was &lt;0.02 ppm and total uncertainty was 14 - 39%, depending on the compound and the concentration level.</p> <p>For the light hydrocarbons, the detection limit for all the compounds was less than 0.25 ppm and the total measurement uncertainty was 10 - 46% depending on the concentration and the compound.</p> <p>Stability tests show that sulfur compounds should be analyzed within 48 hours. Changes in methane, ethane, propane and butane occurred within 120 hours.</p> <p>The Finnish Institute of Occupational Health will use these results in its service activities.</p>	
Keywords	Air samples, Sulfur Compounds, Hydrocarbons, Validation, SCD, FID

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Näytteenotto ja altistumisen arviointi	2
3	Rikkiyhdisteet	3
3.1	Rikkivety	4
3.2	Karboonylisulfidi	4
3.3	Metyylimerkaptaani	5
3.4	Etyylimerkaptaani	5
3.5	Dimetyylisulfidi	5
3.6	HTP-arvot	6
3.7	Hajukynnysarvot	7
4	Kevyet hiilivedyt	8
5	Kaasukromatografia	9
5.1	Rikkiselektiiviset detektorit	10
5.2	Rikki-kemiluminesenssi detektori	11
5.2.1	Pääkomponenttien kuvaus	12
5.2.2	Näytteensyöttö	14
5.3	Liekki-ionisaatiodetektori	15
6	Rikkiyhdisteiden validointi	15
6.1	Laitteen käyttöönotto ja ajo-parametrien optimointi	16
6.2	Mittaus suunnitelma	18
6.3	Kaasuseosten valmistus	19
6.4	Yhden pisteen kalibrointi	19
6.5	Toteamis- ja määrittäysraja	20
6.6	Säilyvyyskokeet	21
6.7	Mittausepävarmuus	22
7	Kevyiden hiilivetyjen validointi	23
7.1	Ajo-ohjelman optimointi	23
7.2	Mittaus suunnitelma	27
7.3	Toteamis- ja määrittäysraja	27

7.4	Säilyvyyskokeet	28
7.5	Mittausepävarmuus	29
8	Johtopäätökset	29
	Lähteet	30

## Lyhenteet

GC	Kaasukromatografi ( <i>gas chromatography</i> )
FID	Liekki-ionisaatiodektoori ( <i>flame ionization detector</i> )
SCD	Rikkikemiluminesenssi-dektoori ( <i>sulfur chemiluminescence detector</i> )
H <sub>2</sub> S	Rikkivety ( <i>Hydrogen sulfide</i> )
COS	Karboxyylisulfidi ( <i>Carbonyl sulfide</i> )
CH <sub>4</sub> S	Metyylimerkaptaani ( <i>Methyl mercaptan, ethanethiol</i> )
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Etyylimerkaptaani ( <i>Methyl mercaptan</i> )
DMS	Dimetyylisulfidi ( <i>Dimethyl sulfide</i> )
HTP	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus
FDP	Liekkifotometrinen dekteori ( <i>flame photometric detector</i> )
PFDP	Pulssiliekkifotometrinen dekteori ( <i>pulsed flame photometric detector</i> )
ELCD	Elektrolyyttisen johtokyvyn dekteori ( <i>electrolytic conductivity detector</i> )
AED	Atomiemissiodekteori ( <i>atomic emission detector</i> )
EPC	Elektroninen paineensäädin ( <i>Electronic pressure control</i> )
ppm	Miljoonasosa

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Työterveyslaitoksen työympäristölaboratorioissa Helsingissä. Työterveyslaitos tarjoaa työhygieenisiä analyysipalveluja sekä sisäilma- ja haitta-aineanalyysijä. Koska tutkitaan työperäistä altistumista sekä materiaalien ja tuotantoprosessien päästöjä, analyysin laadunvarmistukselle on tarkat vaatimukset. Altistuminen pelkistyneille rikkiyhdisteille ja kevyille hiilivedyille voi aiheuttaa oireita lyhyellä ja pitkällä aikavälillä. Rikkiyhdisteet haisevat voimakkaasti jo pieninä pitoisuuksina, ja kaasumaiset hiilivedyt voivat pahimmillaan aiheuttaa tukehtumisen vaaraa syrjäyttäen suurina pitoisuuksina happea ilmasta, joten uuden analyysimenetelmän käyttöönotto rikkivedyn, karbonyylisulfidin, metyylimerkaptaanin, etyylimerkaptaanin, dimetyylisulfidin sekä hiilivetyjen (C1-C4) analysoimiseksi oli tarpeen. Edeltävä analyysilaitte rikkiyhdisteille oli epäherkkä ja epäspesifinen. Kaasumaisille hiilivedyille ei ole ollut menetelmää ja niiden analyysivalmiutta on tiedusteltu ajoittain. Työhön kuului uuden GC-SCD/FID-yhdistelmälaitteen käyttöönotto, ajo-ohjelman optimointi, laitteen huoltotoimenpiteet ja validointi.

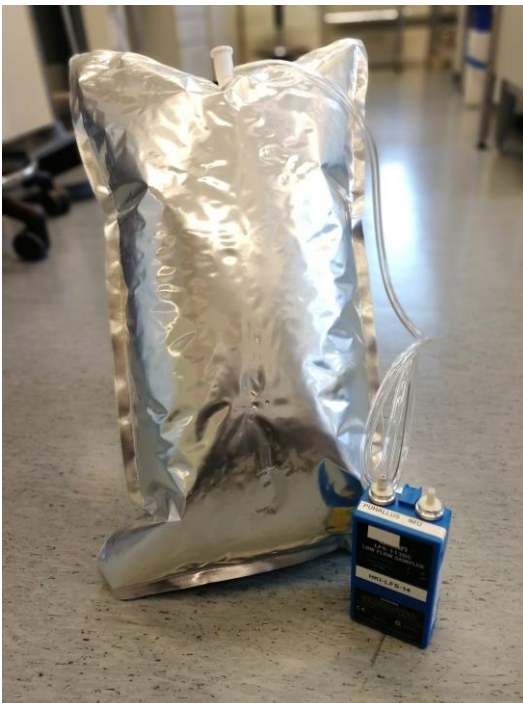
Työ aloitettiin perehtymällä laitteen toimintaperiaatteeseen ja ajo-parametrien optimoinnilla. Validoinnin yhteydessä uuden laitteen antamia rikkiyhdisteiden tuloksia peilattiin toisen laitteen antamiin tuloksiin.

Työn alussa on esitelty tarkemmin validoinnissa mukana olleet yhdisteet, niiden terveysvaikutuksia, HTP- ja hajukynnysarvoja sekä muita vaihtoehtoisia analytiikkasovelluksia. Koska Työterveyslaitoksen SCD on tällä hetkellä uusin Suomessa, on laitteen pääkomponentit myös esitelty tarkemmin luvussa 5 ennen varsinaisen työnkulun kuvausta. Työn hiilivetyosuus oli toteutukseltaan samanlainen kuin rikkiyhdisteidenkin ja niiden tulokset on esitelty työn lopussa.

## 2 Näytteenotto ja altistumisen arviointi

Vaikka tieto työhygieenisistä riskeistä on lisääntynyt, markkinoilla on runsaasti kemikaaleja, joiden koostumuksesta ja terveysvaikutuksista ei ole riittävää tietoa. Pitkäaikaisaltistuminen aiheuttaa kroonisia sairauksia, joiden työperäisyyttä voi olla vaikea tunnistaa. Työympäristöissä mitatut pitoisuudet ovat yleensä huomattavasti suuremmat verrattuna pitoisuuksiin muussa ympäristössä. Mikäli altistumista ei voida muutoin luotettavasti arvioida, on tehtävä mittauksia. Hengitysteitse tapahtuvaa altistumista selvitetään ilman epäpuhtausmittauksien avulla. [1, s. 12]

Tässä työssä ilman epäpuhtausmittaukset tehtiin käyttäen inerttejä laminaattipusseja ja näytteenottopumppua, kuvassa 1. Laminaattipussi kiinnitetään letkulla pumpun ulospuhallusventtiiliin ja pumpun pää asetetaan keräimiseen mittauskohteeseen. Pumppu käynnistetään virtakytkimestä ja näytteenkeräystä jatketaan, kunnes pussi alkaa olla täysi. Pussiin tulee kirjoittaa näytteenkeräyksen alkamis- ja loppumisaika ja näytteet tulee toimittaa laboratorioon maksimissaan kahden vuorokauden sisällä. Rikkiyhdisteiden huonon säilyvyyden takia näytteenottopäivästä on sovittava erikseen analysoivan laboratorion kanssa.



Kuva 1 Esimerkki ilmanäytteenottojärjestelmästä, jossa inertti laminaattipussi on kiinnitetty näytteenottopumpun ja asetettu mittauskohteeseen.



### 3 Rikkiyhdisteet

Rikkiyhdisteet ovat kaikkialla läsnä ja niille on ominaista, että ne haisevat pahalle jo erittäin pieninä pitoisuuksina. Monet rikkiyhdisteet aiheuttavat ympäristöongelmia ja hankaloittavat kemiallisia prosesseja. Monet maakaasun ja maaöljykaasujen lähteet sisältävät vaihtelevia määriä erilaisia rikkiyhdisteitä. Raakaöljyn jalostuksessa rikkiyhdisteille voi altistua kaikissa prosessivaiheissa, mutta altistuneiden määrä öljynjalostustyöntekijöiden ja muiden kemiallisen työn ammattilaisten kesken on ollut viime vuosina laskussa: 1 801 altistunutta vuosina 1995–1997 ja 1 222 vuosina 2001–2003. Sulfaattiselluloosaa valmistetaan Suomessa 18 tehtaassa, joissa haihtuville rikkiyhdisteille altistuneiden työntekijöiden määrä oli 600 vuosina 2001–2003. Maan-, metsän- ja puutarhanviljelijöistä noin 35 000 työntekijän arvioitiin altistuneen rikkiyhdisteille samana ajanjaksona. [1, s. 194]

Kaasumaisten rikkiyhdisteiden analysointi on vaikeaa, koska ne ovat polaarisia, reaktiivisia ja esiintyvät usein pieninä pitoisuuksina. Nämä ominaisuudet aiheuttavat ongelmia näytteenotossa ja analyysissä. Näytteenotto on suoritettava keräimillä, jotka eivät reagoi näytteen sisältämien yhdisteiden kanssa ja myös laboratoriovälineiden on oltava inerttejä luotettavien tulosten varmistamiseksi. Taulukkoon 1 on kirjattu validoinnissa mukana olleet rikkiyhdisteet.

Taulukko 1. Tutkittavat rikkiyhdisteet

Yhdiste	CAS-nro	Kemiallinen kaava
Rikkivety	7783-06-4	H <sub>2</sub> S
Karboonylisulfidi	463-58-1	COS
Metyylimerkaptaani	74-93-1	CH <sub>4</sub> S
Etyylimerkaptaani	75-08-1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S
Dimetyylisulfidi	75-18-3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S

### 3.1 Rikkivety

Rikkivetyä esiintyy ja sitä voi vapautua esimerkiksi natriumsulfidia käyttävillä teollisuudenaloilla, natriumsulfidia sisältävien liuosten sekoittuessa happojen kanssa sekä jätevesiä käsittelevissä pumppaamoissa ja puhdistamoissa. Bakteerit muodostavat rikkivetyä jätevesilaitosten massasäiliöissä anaerobisissa oloissa, mikäli lämpötila ja pH ovat sopivat. Rikkivety on erittäin myrkyllinen, syövyttävä ja väritön kaasu, joka on erittäin pahanhajuinen jo pieninä pitoisuuksina. Se voi aiheuttaa sisätiloissa räjähdys- ja ulkotiloissa syttymisvaaran. Se on huoneenlämmössä kaasumainen yhdiste ja vaarallinen soluhengitysmyrkky.

Rikkivety ärsyttää jo pienissä pitoisuuksissa limakalvoja ja hengitysteitä. Ärsytys kohdistuu etenkin silmiin aiheuttaen side- ja sarveiskalvojen punoitusta ja tulehdusta. Silmän ärsytysoireet ilmenevät rikkivedyn pitoisuuksissa 10-20 ppm. Yleisin altistumistapa rikkivedylle on hengitysilman mukana hengitysteiden kautta. Pitkäaikaisesti altistuneilla työntekijöillä on kuvattu esiintyneen oireita kuten väsymystä, päänsärkyä, hengitysvaikeuksia, tärinää, tasapainon häiriintymistä, huimausta ja limakalvojen ärtynisyyttä. Rikkivety ja sen hajoamistuotteet lisäävät maaperän ja vesistöjen happamuutta ja ovat erittäin myrkyllisiä vesieliöille. [2]

### 3.2 Karbonyylisulfidi

Karbonyylisulfidi on pahanhajuinen, palava, myrkyllinen ja väritön kaasu. Se on rikkiyhdiste, jota esiintyy luonnostaankin ilmakehässä. Se löytyy valtameristä, tulivuorista ja syvänmeren aukoista. Sellaisenaan se on merkittävin rikkiyhdiste globaalissa rikkisyklissä. Ihmisten aiheuttamana sitä vapautuu ympäristöön rikkihiilen valmistusprosesseista, autoliikenteestä, hiiltä käyttävistä voimalaitoksista, biomassan palamisesta, jätteiden poltosta ja muovin sekä öljyn valmistuksesta. Lisäksi sitä syntyy synteettisten kuitujen, kumin ja massakalastuksen seurauksena. Sitä käytetään välituotteena orgaanisten yhdisteiden synteeseissä ja sitä löytyy elintarvikkeistakin. [3]

Karbonyylisulfidin terveysvaikutuksista on vähän tietoa – suurten pitoisuuksien lyhytaikainen hengittäminen voi aiheuttaa ihmisille narkoottisia vaikutuksia sekä ärsyttää ihoa ja silmiä. Kroonisista tai karsinogeenisista vaikutuksista ei ole riittävää tietoa. [4]

### 3.3 Metyylimerkaptani

Metyylimerkaptani on huoneenlämmössä olomuodoltaan väritöntä kaasua, jolle on tunnusomaista voimakas epämiellyttävä haju. Metyylimerkaptani on vettä tiheämpää ja se voi imeytyä ihon läpi. Se on luonnollinen yhdiste, jota löytyy myös ihmisten ja eläinten verestä, aivoista ja muista kudoksista. Ympäristöön sitä vapautuu hajoavasta orgaanisesta materiaalista suoalueilla, maakaasusta, kivihiilitervasta ja raakaöljystä. Aine on erittäin myrkyllistä vesieliöille. Sitä käytetään suurimmaksi osaksi muoviteollisuudessa, torjunta-aineissa ja lentopetrolin lisäaineena. Metyylimerkaptania esiintyy luonnostaan tietyissä elintarvikkeissa, kuten juustoissa ja pähkinöissä. [5]

Metyylimerkaptanin terveyteen kohdistuvat haittavaikutukset ovat pitkälti samanlaiset kuin rikkivedyn, joskin metyylimerkaptanin myrkyllisyys on huomattavasti pienempi. Suurissa konsentraatioissa metyylimerkaptani on erittäin myrkyllinen ja vaikuttaa keskushermostoon. Metyylimerkaptani on heikko happo, joten se reagoi metallien kanssa vesiliuoksissa. Näiden vuorovaikutusten ympäristökemiaa meri tai makean veden ympäristöissä, kuten järvissä ei ole vielä täysin tutkittu. [1, s. 191]

### 3.4 Etyylimerkaptani

Etyylimerkaptania käytetään sen voimakkaan ja pistävän ominaishajun vuoksi merkkiaineena maakaasussa ja eräiden vaarallisten hajuttomien kaasujen joukossa. Sitä käytetään myös lähtöaineena orgaanisissa synteeseissä ja se on alle 20 °C lämpötiloissa väritön neste. Se on erittäin helposti syttyvä kaikissa olomuodoissa, ja on haitallista nieltynä tai hengitettynä. Altistuminen ärsyttää silmiä, ihoa ja hengityselimiä ja voi aiheuttaa vaikutuksia keskushermostossa. [6, s. 724]

### 3.5 Dimetyylisulfidi

Dimetyylisulfidi on yleisin ilmakehään haihtuva eloperäinen rikkijhdiste ja sitä vapautuu esimerkiksi valtameristä bakteerien hajottaessa kasviplanktonia. Se toimii indikaattorina bakteeritoiminnasta mallas- ja panimotuotannossa. Dimetyylisulfidi on helposti syttyvä neste, ja sen höyryt ärsyttävät voimakkaasti silmiä. Sen ei ole todettu aiheuttavan

merkittäviä terveyshaittoja. Altistuminen aiheuttaa kuitenkin heikotusta, pahoinvointia ja yskää sekä punoitusta iholla. [1, s. 191]

### 3.6 HTP-arvot

Vuonna 1981 julkaistussa Työsuojeluhallituksen turvallisuustiedotteessa otettiin käyttöön ”haitalliseksi tunnettu pitoisuus”. Se kuvaa pienintä pitoisuutta, jonka tiedetään olevan haitallinen. Mikäli raja-arvoa ei ole, altistumisen merkitystä tarkastellaan muiden annos- tai vaikutustietojen valossa. Asetuksessa on säädetty työpaikan ilman haitalliseksi tunnetut pitoisuudet eli HTP-arvot useille kemiallisille altisteille. HTP-arvot on yleensä annettu pitoisuuksien 8 tunnin aikapainotettuna keskiarvona. Aineille, joilla on vaikutuksia jo lyhytaikaisesta altistumisesta, on annettu lyhytaikaisen altistuksen HTP-arvo 15 minuutin aikajaksolle.

Suomessa ei ole asetettu kaikille rikkiyhdisteille ohjearvoja, mutta ympäristöministeriön työryhmä on vuonna 1993 ehdottanut hajurikkiyhdisteiden kokonaispitoisuudelle ohjearvoa 20 mg/m<sup>3</sup> vuorokauden keskiarvona. Taulukossa 2 on esitelty HTP-arvot niille validoinnissa mukana olleille rikkiyhdisteille, joille ne ovat saatavilla. Altistusta ja sen merkitystä voidaan arvioida vertaamalla työntekijän hengitysvyöhykkeeltä mitattuja pitoisuuksia HTP-arvoihin taulukon 3 mukaisesti. [1, s. 42–43]

Taulukko 2. Validoinnissa mukana olleiden rikkiyhdisteiden HTP-arvot

Yhdiste	8 H (ppm)	15 min (ppm)
<b>Rikkivety</b>	5	10
<b>Karboonylisulfidi</b>	-	0,5
<b>Metyylimerkaptani</b>	0,5	1,5
<b>Etyylimerkaptani</b>	-	-
<b>Dimetyylisulfidi</b>	-	-

Taulukko 3. Altistumisen taso suhteessa HTP-arvoon [1, s. 56]

Altistuminen on	
Vähäistä	Pitoisuus < 10 % HTP-arvosta
Kohtalaista	Pitoisuus 10-15 % HTP-arvosta
Merkittävää	Pitoisuus 50-100 % HTP-arvosta
Liiallista	HTP-arvo ylittyy

### 3.7 Hajukynnysarvot

Hajukynnysarvo on aineen vähimmäispitoisuus, jossa suurin osa koehenkilöistä voi havaita ja tunnistaa kyseessä olevan yhdisteen luonteenomaisen hajun. Rikkiatomin sisältämillä yhdisteillä on usein pienimmät hajukynnysarvot. Hajukynnysarvot toimivat käyttökelpoisina varoitusarvoina, vaikka niitä ei voida pitää absoluuttisina yksilöiden hajuhavaintoherkkyys erojen vuoksi. Herkkyuden vaihteluun voi vaikuttaa monet tekijät, kuten genetiikka, ikä, sukupuoli, ympäristö ja terveys. Hajukynnysarvot ovat kriittisiä työterveyden kannalta, sillä haju antaa ensisijaisen varoituksen haitallisen kaasun läsnäolosta. Ihmisillä, jotka ovat lyhytaikaisesti altistuneet korkeille rikkipitoisuuksille, on raportoitu olevan puutteita haju- ja makuaiistissa vuosiakin myöhemmin. Taulukossa 4 on kirjattuna mukana olleiden rikkinyhdisteiden hajukynnysarvoja. [7]

Taulukko 4. Validoinnissa mukana olleiden rikkinyhdisteiden hajukynnysarvot [8]

Yhdiste	Hajukynnysarvo (ppm)
Rikkivety	0,00047
Karboonylisulfidi	0,057 - 0,0102
Metyylimerkaptaani	0,0021
Etyylimerkaptaani	0,001
Dimetyylisulfidi	0,001

## 4 Kevyet hiilivedyt

Kevyet hiilivedyt ovat yleisiä yhdisteitä ilmakehässä ja niiden päälähde ovat fossiiliset polttoaineet. Niitä päätyy ilmakehään pakokaasujen, kaasuvuotojen, liuottimien, ja muun muassa haihtumisen seurauksena. Ilmakehässä hiilivedyt reagoivat hydroksyyli radikaalien kanssa ja tämä reaktio voi johtaa otsonin tuottoon, kun riittävästi typpioksidia on läsnä. Suurimmat pitoisuudet ilmakehässä havaitaan talvisin vähäisestä päivänvalosta ja siten myös hydroksyyli radikaaleista johtuen. Pitkäikäisten hiilivetyjen (etaani, propaani, butaani) pitoisuudet ovat olleet viime vuosina kasvussa. Tämä voi viitata VOC-päästöjen lisääntymiseen. Kevyet hiilivedyt ovat toksikologisesta näkökulmasta käytännössä inerttejä, mutta voivat suurissa pitoisuuksissa syrjäyttää happea ilmasta ja aiheuttaa päänsärkyä, huimausta ja tukehtumisen vaaraa. [9]

Metaania vapautuu luonnostaan vesistöistä, metsäpaloista, karjataloudesta ja kivihiilikätköistä. Metaani on kasvihuonekaasu ja vaikuttaa ilmastonmuutokseen. Myös kaasutoimiset kuluttajatuotteet kuten vesilämmittimet ja uunit päästävät metaania. Matalille metaanipitoisuuksille altistuu jatkuvasti ulkoilmassa. Etaania eristetään teollisessa mitakaavassa maakaasusta ja sitä syntyy öljynjalostuksen sivutuotteena. Etaanin pääkäyttö on etyleenituotannon raaka-aineena.

Propaani on helposti syttyvä, väritön ja hajuton kaasu tai neste. Propaania vapautuu maakaasun käsittelystä ja öljynjalostuksesta. Sitä käytetään muun muassa jäähdytysaineena, liuottimena ja kuumavesilämmittimenä. Propaani on ilmaa raskaampaa ja kaasuvuotojen sattuessa, se kerääntyy tilan matalimpaan kohtaan, kuten kellariin tai viemäriin. Näin ollen propaanikaasulaitteisiin on sovellettava erityistoimenpiteitä. [10]

Butaani on väritön, helposti syttyvä kaasu huoneenlämpötilassa. Butaania jalostetaan maakaasusta ja sen pääkäyttökohteet ovat poltto-, kylmä-, ja ponneaineena. Käytettävissä olevasta kirjallisuudesta ei löydy tutkimuksia pitkäaikaisvaikutuksista. Butaani on anesteettinen ja suurissa pitoisuuksissa letaali. Turvaväli näiden pitoisuuksien välillä vaikuttaisi olevan kapea eläinkokeiden perusteella. [11]

Taulukossa 5 on esitelty validoinnissa mukana olleiden hiilivetyjen haitalliseksi tunnetut pitoisuudet sekä hajukynnysarvot.

Taulukko 5. Tutkittavat kaasumaiset hiilivedyt ja niille kuuluvat HTP-arvot [8]

Yhdiste	CAS-nro	Kemiallinen kaava	HTP - 8 H (ppm)	HTP - 15 min (ppm)	Hajukynnysarvo (ppm)
Metaani	74-82-8	CH <sub>4</sub>	1000	-	290 000
Etaani	78-84-0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1000	-	21 000
Propaani	74-98-6	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	800	1100	100
Butaani	106-97-8	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	800	1100	28

## 5 Kaasukromatografia

Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on kaasu ja stationaarifaasina on joko neste tai kiinteä aine. Kaasukromatografia soveltuu haihtuvien ja termisesti stabiilien yhdisteiden erottamiseen. Lisäksi useat yhdisteet voidaan johdoksenmuodostuksen avulla muuntaa kaasukromatografiseen analyysiin soveltuviksi.

Kaasukromatografinen erotusprosessi voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: yhdisteiden liikkumiseen kaasufaasissa, niiden diffuusioon nestefaasissa sekä niiden irrottautumiseen stationaarifaasin pinnalta. Kaasufaasissa molekyylit liikkuvat kantajakaasun mukana varsin satunnaisesti ja niiden liikkumiseen vaikuttavat satunnainen diffuusio sekä molekyyliden törmäykset kaasumolekyyliden kanssa. Molekyylit voivat liikkua kaasufaasissa sekä pitkittäis-suuntaisesti tai radiaalisesti. Niiden adsorboitua stationaarifaasiin ne voivat liikkua ja diffundoitua stationaarifaasissa. Tähän vaiheeseen ja sen kestoon vaikuttavat lähinnä stationaarifaasin paksuus, molekyylin koko ja diffuusiovakion arvo. Kun molekyyli diffundoituu stationaarifaasin pintaan, se voi irrottautua faasista ja siirtyä takaisin kantajavirtaukseen. Se, millä todennäköisyydellä molekyyli siirtyy kaasufaasiin, riippuu lähinnä sen kineettisestä energiasta ja vuorovaikutuksista stationaarifaasin kanssa. Kineettisen energian määrä on taas riippuvainen lämpötilasta: mitä korkeampi lämpötila on, sitä suurempi kineettinen energia molekyylillä on.

Yhdisteiden erottuminen määräytyy analyytin ja stationaarifaasin välisten kontaktien määrästä ja tiheydestä. Erottumisen kannalta on optimaalista, että kontakteja on mak-

simimäärä. Tämä selittää sen miksi pienen sisähalkaisijan kolonneissa erotus on tehokkaampaa: niissä kontaktien määrä on suurempi. Analyytin diffuusionopeus puolestaan on riippuvainen kaasunominaisuuksista, lämpötilasta ja analyytin moolimassasta. Määrävin tekijä näytekomponenttien erottumisessa perustuu niiden haihtumiseen stationaarifaasin pinnalta.

Kaasukromatografiassa kaasusäiliöstä tulevan kantajakaasun paine ja virtausnopeus säädetään sopivaksi paineenalennus- ja neulaventtiilin avulla ja kaasu johdatetaan injektoriin. Näyte syötetään injektoriin tai suoraan kolonniin ja höyrystetään tarvittaessa. Uunissa sijaitsevassa kolonnissa näytekomponentit jakautuvat liikkuvan kaasufaasin ja stationaarifaasin välillä. Näytekomponenttien erilaiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet aiheuttavat yhdisteiden erilaisen jakautumisen faasin välillä ja siten komponentit erottuvat kulkiessaan eri nopeuksilla kolonnin läpi ilmaisimelle. [12, s. 69-70]

### 5.1 Rikkiselektiiviset detektorit

Kaasukromatografia on pääasiallinen erottelutekniikka, mutta detektointiin voidaan käyttää useita erilaisia ilmaisimia. Kaasukromatografia yhdistettynä rikkiselektiiviseen detektoriin käytetään usein yksittäisten rikkiyhdisteiden analysointiin komplekseissa matriceissa. Rikkiyhdisteiden määrittämistä varten käytettävissä olevat ilmaisimet ovat liekki-fotometrinen detektori (FPD), pulssiliekkifotometrinen detektori (PFPD), elektrolyyttisen johtokyvyn ilmaisimien (ELCD), atomiemissiodetektori (AED), rikkispesifinen elektronin sieppausdetektori sekä erilaisia kemiluminesenssiin perustuvia ilmaisimia kuten SCD. [13]

FDP-tekniikka on yleisimmin käytetty detektori rikkianalyseissa, mutta sillä on epälineaarinen vaste rikkiyhdisteille ja muut näytteen sisältämät yhdisteet voivat häiritä analyysiä. FDP käyttää vetyrikasta liekkiä, jonka näyte läpäisee. Kaasuvirta työntää virittyneet atomit emittointialueelle. Rikkiä tai fosforia sisältävät yhdisteet emittoivat säteilyä tietyillä aallonpitoisuuksilla, jotka kulkiessaan valomonistin putken läpi, antavat mitattavan sähkösignaalin.

PFPD on päivitetty ja kehitetty versio 30 vuotta vanhasta FDP:stä. PFPD:ssä kaksi palavaa kaasuvirtausta päätyvät kapeita kaasujohteita pitkin polttimoon. Analyyttien

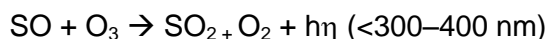


kulkeutuessa primaarisen polttokaasun mukana kammioon, toinen kaasuvirta täyttää polttimon vedyllä, auttaen samalla optimoimaan analyyttien emission kirkkautta poltto-prosessissa. PFPD:n yläosassa on sytytysjohto, joka pysyy jatkuvasti kuumana. Palava materiaali poltetaan alle 10 millisekunnissa ja tämän lyhyen liekkipulssin jälkeen hitaammin palavat nyt virittyneet analyytit heijastavat elementeilleen ominaista valoa. Noin 300 millisekunnin jälkeen liekkipulssi syttyy uudelleen, kun palava materiaali on jälleen täyttänyt polttokammion. PFPD:llä on pienempi kaasun kulutus ja parempi pitkän aikavälin vakaus kuin muilla rikkispesifeillä ilmaisimilla. ELCD-tekniikkaa ei yleensä käytetä rikkianalyseissa, koska sitä on vaikea käyttää ja ylläpitää. Se häiriintyy helposti ei-rikkiä sisältävistä yhdisteistä ja sillä on signaalin vaimenemiseen liittyviä ongelmia (*eng. quenching*). AED on todettu olevan herkkä ja selektiivinen väline ilmakehän rikki-kaasujen analysoimiseen. Verrattuna muihin tähän tarkoitukseen soveltuvista rikkispesifisistä ilmaisimista AED:lla on todettu olevan yksi parhaista spesifisyyden ja herkkyyden yhdistelmistä. Näin ollen se on myös erittäin kallis ja käyttö vaatii ammattitaitoista analyytikkoa. [14]

## 5.2 Rikki-kemiluminesenssi detektori

Rikki-kemiluminesenssidetektori (SCD) on rikkiselektiivinen detektori kaasukromatografille. Se on yksi parhaimmista menetelmistä rikkiyhdisteiden havaitsemiseen. Rikkiyhdisteet erotellaan kaasukromatografian kolonnissa ja poltetaan SCD-polttimen sisällä. SCD:n toiminta perustuu kemiluminesenssiin otsonin ja rikkimonoksidin välisestä reaktiosta, joka on tuotettu analyytin poltosta:

Rikkiyhdiste (analyytti) → SO + H<sub>2</sub>O + muut tuotteet



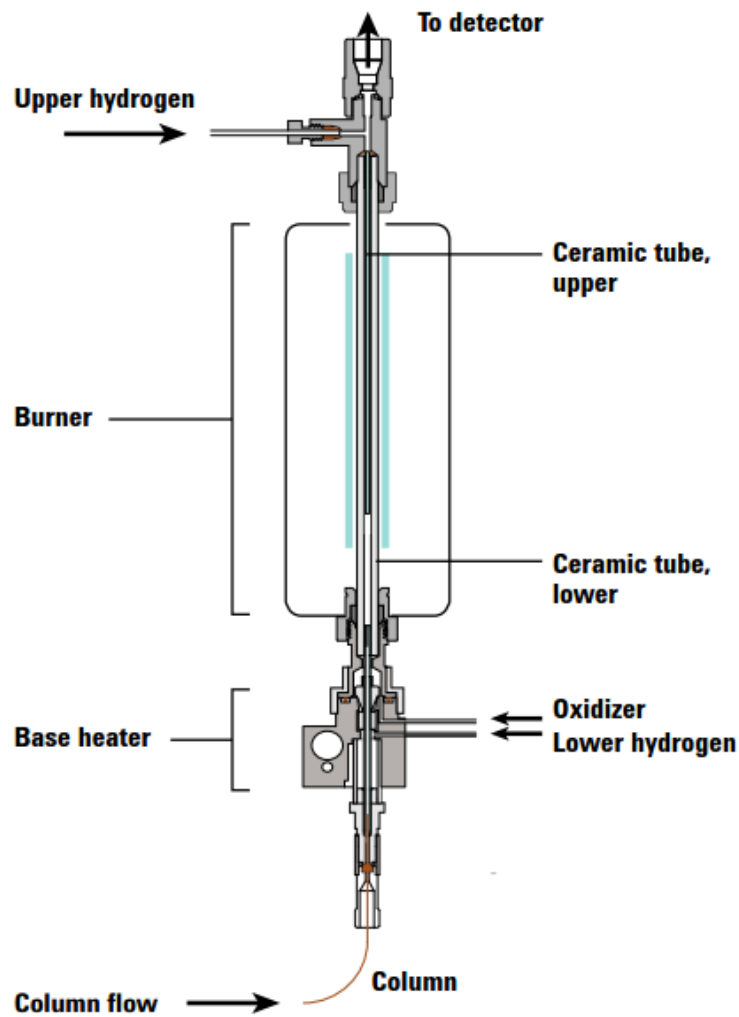
Vakuumpumppu vetää palamistuotteet alipaineen avulla otsonireaktoriin, jonka seurauksena muodostuu virittyneitä SO<sub>2</sub><sup>+</sup>-ioneja. Kun viritystila purkautuu, se lähettää valoa, joka on suoraan verrannollinen rikin määrään. Jälkimmäisestä reaktiosta tuotettu valo suodatetaan optisesti, signaali monistetaan ja havaitaan. Tämä tekniikka on erittäin herkkä, selektiivinen ja antaa lineaarisen vasteen rikkiyhdisteille. Oikein optimoituuna SCD on lähes ihanteellinen rikki-ilmaisimien, erityisesti matalilla pitoisuustasoilla. Vaikka

menetelmällä on monia etuja muihin rikkiselektiivisiin ilmaisimiin verrattuna, on joitain rajoituksiakin.

SCD:n vaste riippuu suuresti keraamisen putken kunnosta ja asennuksesta. Ilmaisimen vaste voi myös heikentyä, jos kolonni vuotaa tai epäpuhtaudet kerääntyvät keraamiseen putkeen. Tämä voi edellyttää putken vaihtoa ilmaisinerkkyyden palauttamiseksi. Toimenpide on hankala eikä se aina tuota tyydyttäviä tuloksia. Tämä ominaispiirre on rajannut SCD:n käyttöä vain ammattitaitoisille analyytikoille ja on estänyt sen käyttöä rutiinianalytiikassa. [15]

### 5.2.1 Pääkomponenttien kuvaus

Kaksoisplasmapolttin (*eng. Dual Plasma Burner*) on tornirakenne, joka koostuu ulkovai-pasta palosuojaukseen, lämmityselementistä sekä polttoputkista. Rikkiä sisältävien yhdisteiden muuntaminen rikkimonoksidiksi tapahtuu keraamisen putken sisällä, joka sijaitsee polttimessa. Samalla mahdollisesti häiritsevät hiilivedyt hapettuvat CO<sub>2</sub>:ksi ja H<sub>2</sub>O:ksi ilman toimiessa hapettimena. Erillinen plasmakontrolli valvoo polttimen toiminta- ja toimittaa polttoon vaadittavat kaasut sekä valvoo häiriöitä, kuten teho- ja tyh-jiöhäviöitä, lämpötilaa, keraamisia putkia ja laitteiston vikaantumista. Kuvassa 2 on esitelty polttimen rakenne. [16, s. 25]



Kuva 2 Kaksoisplasmapolttimen poikkileikkauskuva. Kaasukromatografissa erotellut rikkiyhdisteet muunnetaan rikkimonoksidiksi keraamisessa putkessa. [16, s. 25]

Otsonigeneraattori tuottaa otsonia reaktiokammioon koronapurkauksella käyttämällä puhdasta paineistettua ilmaa tai hapen lähdettä. Hapen käyttö lisää otsonin tuottoa ja siten detektorin vastetta. Kaasun virtausta otsonigeneraattorin läpi kontrolloidaan paineensäätimellä ja virtauksen rajoittajilla.

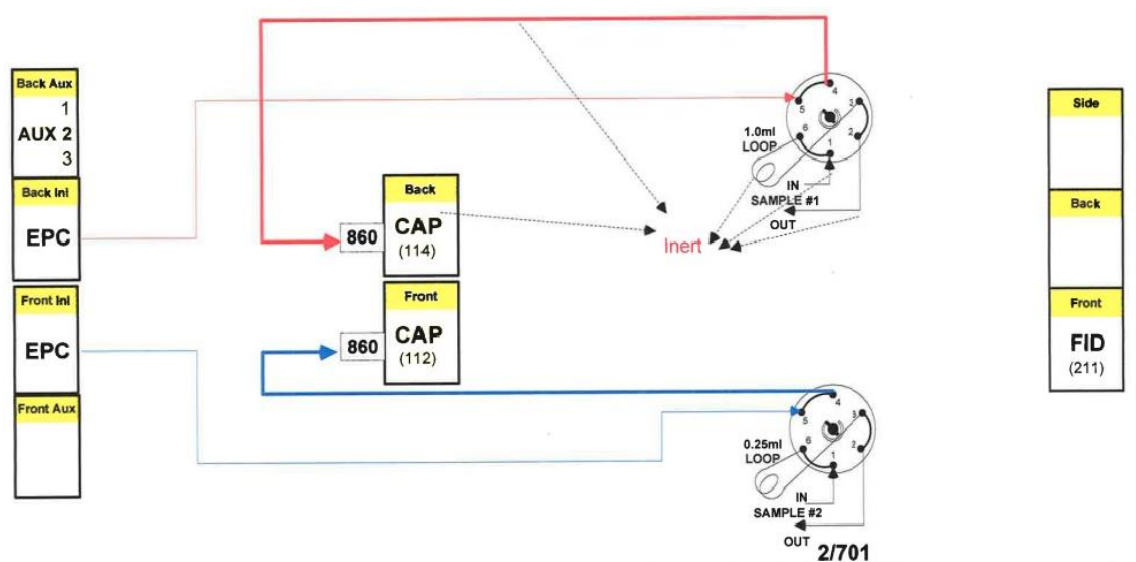
Reaktiokammiossa sekoittuu polttimessa muodostettu rikkimonoksidi sekä otsonigeneraattorissa tuotettu otsoni. Kammio on suunniteltu siten, että rikkimonoksidin ja otsonin välinen reaktio tapahtuu juuri ennen valomonistinputkea. Kaistanpäästösuodatin sijaitsee reaktiokammion ja valomonistinputken välissä, josta se välittää

selektiivisesti rikkimonoksidin ja otsonin välisestä reaktiosta syntyvää valoa. Tehokas poltto keraamisissa putkissa yhdistettynä kaistanpäästösuodattimeen eliminoi ei-rikkiä sisältävistä analyyteistä aiheutuvia häiriöitä [16, s. 28]

Paineanturilla tarkkaillaan ja mitataan reaktiokammiossa olevaa alipainetta. Vakuumpumpun suojaamiseksi otsonilta, sen tuloaukkoon on sijoitettu otsoniloukku (eng. ozone trap), jossa ylimääräinen otsoni muutetaan hapeksi. [16. s. 32]

### 5.2.2 Näytteensyöttö

Kuvassa 3 on kaavio näytteensyöttömekanismista sekä FID- että SCD-puolelle. Näytteensyötön alkaessa (sample in) näyte virtaa venttiiliin läpi ja täyttää silmukan. Samanaikaisesti kantajakaasu virtaa suoraan kolonniin. Venttiiliin vaihtaessa asentoa, virtaukset vaihtavat kulkureittejään. Silmukassa oleva näyte injektoidaan kolonniin, jossa komponenttien erottelu toteutetaan. Kaasukromatografi ohjaa elektronisesti kaikkia kaasuvirtoja ja ylläpitää instrumentin sisäisiä paineita elektronisen paineensäätimen (EPC) avulla. Kaasukytkeventtiilien suurin etu on näytteiden tilavuudessa tapahtuvien henkilökohtaisten virheiden poistaminen, kuten ruiskuinjektiossa on mahdollista. Näytevolyymin toistettavuus tarjoaa vähintään kymmenkertaisen injektiotarkkuuden verrattuna ruiskuinjektioon. [17]



Kuva 3 Kaaviokuva näytteensyöttömekanismista FID- ja SCD-puolelle, jossa kaasumainen näyte injektoidaan kuumennettuun injektoriin (*sample in*) jakoventtiiliin ollessa auki. Silmukassa oleva näyte injektoidaan kolonniin, jossa komponenttien erottelu toteutetaan.

### 5.3 Liekki-ionisaatiodektonori

FID on kaasukromatografiassa käytetty yleisdektonori, jossa tutkittavat yhdisteet polteetaan vetyrikkaassa liekissä. Dektonori havaitsee muodostuneet varautuneet hiukkaset. Kolonnin loppupää asennetaan suoraan dektonoriin, johon syötetään vetykaasua ja ilmaa. Kolonnista tuleva effluenti palaa metallisen polttimen kärjessä vedyn ja ilman avulla ylläpidettävässä liekissä. Sylinterimuotoinen kerääjäelektrodi on asennettu polttimen yläpuolelle ja elektrodin ja polttimen välille muodostetaan sähkökenttä. Ionit ohjautuvat tämän sähkökentän avulla elektrometrin kerääjälle ja syntynyt sähkövirta mitataan.

Dektonorin toiminta perustuu siihen, että liekin sähkönjohtokyky muuttuu lineaarisesti ainemäärän suhteen, kun kantajakaasun mukana dektonorille kulkeutuu orgaanisia yhdisteitä. Täysin puhdas vetyilmal liekki ja kantajakaasu ovat käytännössä sähköä johtamattomia. Kun orgaaniset molekyylit palavat hapettavassa liekissä, syntyy muun muassa elektroneja ja sähköisesti varattuja hajoamistuotteita.

Liekki-ionisaatiodektonorin lineaarisuusalue on laaja ja se antaa vasteen lähes kaikille orgaanisille yhdisteille. Poikkeuksen muodostavat ne orgaaniset yhdisteet, jotka eivät pala tai ionisoidu vetyilma-liekissä. Vaste riippuu pääasiassa molekyylin hiiliatomien lukumäärästä, mutta myös hiilirungon rakenne ja funktionaaliset ryhmät vaikuttavat siihen. [12, s. 112-113]

## 6 Rikkiyhdisteiden validointi

Validointi on menettely, jolla arvioidaan menetelmän tai laitteen soveltuvuutta ja suorituskykyä käyttötarkoitukseen. Validointi on esimerkiksi tarpeen, kun kehitetään uutta menetelmää tai parannetaan jo olemassa olevaa menetelmää. Tutkittavia parametrejä validoinnissa ovat muun muassa toteamis- ja määritysraja, lineaarisuus, ja mittausepävarmuus.

## 6.1 Laitteen käyttöönotto ja ajo-parametrien optimointi

Työterveyslaitoksen Agilentin GC-SCD on uusin Suomessa, joten aikaisempaa menetelmää laitteen käyttöönoton helpottamiseksi ei ollut valmiina. Apuna käytettiin valmistajan julkaisua ajo-parametreista (esitetty taulukossa 6), jota päädyttiin lopulta muokkaamaan.

Taulukko 6. Valmistajan julkaisussa käytetyt parametrit

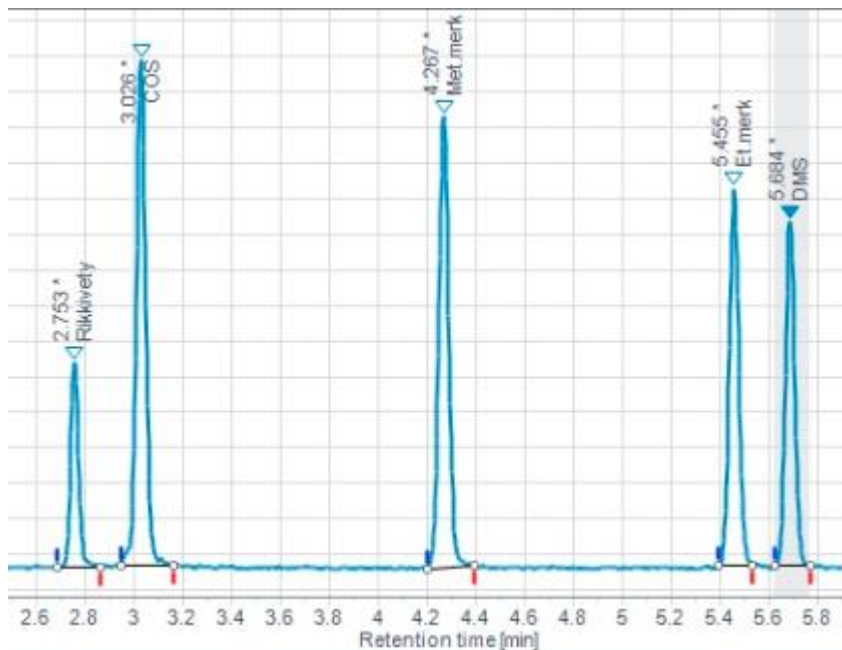
<b>GC - Parametrit</b>	
Kolonne	HP - 1 60 m x 0,53 mm x 5 µm
Septumin puhdistusvirtaus	3 mL/min
Uuni	30 °C (1,5 min) 15 °C/min 200 °C (3 min)
Paine	14 psi
<b>SCD - Parametrit</b>	
Polttimen lämpötila	800 °C
H <sub>2</sub> virtaus	40 ml/min
Hapettimen virtaus	53 ml/min

Ajo-parametreja muokattiin yksi kerrallaan ja selvitettiin, miten parametrit vaikuttavat toisiinsa ja kuinka niitä muokkaamalla saadaan haluttu lopputulos. Ajo-olosuhteiden optimoinnissa testattiin kahta erilaista kolonnia (HP - 1 60 m x 0,53 mm x 5 µm ja Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 60 m x 0,32 mm, 4,2 µm (p/n G3903-63001), virtausnopeuksien vaihtelua, kolonniuunin lämpötiloja ja niiden vaikutusta yhdisteiden retentioaikoihin, piikkien muotoon ja intensiteettiin. Lopulliset parametrit on esitetty taulukossa 7. HP1-kolonne hylättiin huonon erottuvuuden ja epästabiliien retentioaikojen vuoksi.

Taulukko 7. Lopulliset ajo-parametrit

<b>GC - Parametrit</b>	
Kolonne	Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 60 m x 0.32 mm, 4.2 µm (p/n G3903-63001)
Septumin puhdistusvirtaus	3 mL/min
Uuni	50 °C (3 min) 35 °C/min 140 °C (3 min) 100 °C/min 240 °C
Split	10:1
Lämmitin	250 °C
Virtaus	3.5mL/min
Silmukka	1 mL
Ajoaika	6.5714 min
<b>SCD - Parametrit</b>	
Polttimen lämpötila	800 °C
Peruslämpötila	280 °C
Ylempi H <sub>2</sub> virtaus	40 mL/min
Alempi H <sub>2</sub> virtaus	8 mL/min
Hapettimen virtaus	53 mL/min
O <sub>3</sub> virtaus	39 mL/min

Laitteiston kontaminoituminen osoittautui ongelmaksi mitattaessa korkeampia pitoisuuksia. Kontaminaatiota saatiin hallittua muokkaamalla uuniohjelmaa sekä säätämällä virtausnopeuksia. Kuvassa 4 on neljän tyhjän ajon jälkeinen kromatogrammi, yhden 10 ppm mittauksen jälkeen sekä pitoisuustasot taulukossa 8. Lopullisessa ajomenetelmässä kontaminaation määrä on hallittavissa ja se varmennetaan aina nollanäytteiden avulla.



Kuva 1 Esimerkki laitteiston kontaminoitumisesta yhden 10 ppm ajon jälkeen.

Taulukko 8. Kontaminaation pitoisuustasot 4 tyhjän ajon jälkeen

Yhdiste	Konsentraatio (ppm)
Rikkivety	0,3
Karbonyylisulfidi	0,8
Metyylimerkaptaani	0,9
Etyylimerkaptaani	0,9
Dimetyylisulfidi	0,8

## 6.2 Mittaussuunnitelma

Jokaisena mittauspäivänä valmistettiin uudet kaasuseokset pienelle ja suurelle pitoisuustasolle, lukuun ottamatta säilyvyyskokeiden kaasuseoksia, joita säilytettiin huoneenlämpötilassa aina seuraavaa ajoa varten. Joka mittauspäivä ajettiin myös kalibrointistandardi ja nollanäytteet. Mittaussuunnitelma kokonaisuudessaan on esitetty taulukossa 9.



Taulukko 9. Mittaussuunnitelma

<b>Mittauspäivä 1</b> <b>8.6.2018</b>	5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 0,025 ppm 5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 10 ppm
<b>Mittauspäivä 2</b> <b>11.6.2018</b>	5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 0,025 ppm 5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 10 ppm
<b>Mittauspäivä 3</b> <b>12.6.2018</b>	5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 0,025 ppm 5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 10 ppm
<b>Mittauspäivä 4</b> <b>13.6.2018</b>	5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 0,025 ppm 5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 10 ppm

Neljän mittauspäivän aikana kertyneiden ajojen perusteella määritettiin säilyvyys, toteamis- ja määritysraja sekä mittausepävarmuus.

### 6.3 Kaasuseosten valmistus

Kaasuseokset valmistettiin kaupallisesta kantastandardista (10 ppm, Aga, BOC Limited, product code 175336-AH-C-ZZ) 1 litran laminaattipusseihin käyttäen 2,5 ml ja 20 ml:n kaasutiivitä ruiskuja. Säilyvyyskokeita varten otettiin käyttöön suuremmat laminaattipussit, jotta näytettä riittäisi useampaan injektioon.

Kaasuseosten valmistus on työlästä ja niiden valmistukseen liittyy aina epävarmuus. Epävarmuus johtuu yhdisteiden kaasumaisesta luonteesta ja niiden määriä on mahdoton nähdä kaasutiivistä ruiskuista silmämääräisesti. Epävarmuutta lisää myös pusseihin mitattava laimennusilman määrä, johon käytetään kalibroidulla virtauksella olevaa näytteenottopumppua. Tästä syystä päädyttiin kokeilemaan yhden pisteen kalibrointia.

### 6.4 Yhden pisteen kalibrointi

Yhden pisteen kalibrointiin päädyttiin käytännön haasteista johtuen. Kalibrointiin käytettiin 10 ppm kaupallista kaasuseosta. Laimennussarjojen tekeminen, ottaen huomioon kantastandardin pitoisuus sekä käytettävissä olleiden ruiskujen ja näytepussien tilavuudet olisi ollut epäkäytännöllistä ja hidasta. Lisäksi Agilentin julkaisemassa teknisessä ohjeistuksessa lineaarisuuden todetaan olevan  $> 10^4$ . Yhden pisteen kalibrointia käytettiin myös laitteiston oletussovelluksessa. Yhden pisteen kalibroinnin edut ovat

nopeus ja vaivattomuus. Yhden pisteen kalibrointia voidaan käyttää myös tarkastusajona havaitsemaan muutoksia laitteen vasteessa tai suorituskyvyssä.

## 6.5 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisraja on määritettävän yhdisteen pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta riittävästi. Toteamisrajan vasteen tulee olla mitatulle analyyttille niin suuri, että sen ei enää voida katsoa johtuvan taustan satunnaisvaihtelusta. Toteamisrajan arvo vaihtelee tutkittavan analyytin mukaan. Tavoitteena oli päästä 10 % HTP-arvosta. Yhdisteille valittiin toteamis- ja määrittäysrajalaskuihin 0,025 ppm kaasuseos.

$$\text{Toteamisraja} = \text{pitoisuus} \times \frac{3}{S/N} \quad (1)$$

Määrittäysraja on määrittäyksen pitoisuusalaraja, jolle voidaan esittää epävarmuusarvio.

$$\text{Määrittäysraja} = \text{pitoisuus} \times \frac{6}{S/N} \quad (2)$$

Pitoisuus = 0,025 ppm

S/N = signaali-kohinasuhde

Taulukko 10. Rikkiyhdisteiden toteamis- ja määrittäysrajat

Yhdiste	Toteamisraja (ppm)	Määrittäysraja (ppm)
Rikkivety	0,007	0,013
Karboonylisulfidi	0,006	0,011
Metyylimerkaptaani	0,007	0,014
Etyylimerkaptaani	0,009	0,017
Dimetyylisulfidi	0,007	0,014

Kuten taulukossa 10 on esitetty, päästiin kaikkien yhdisteiden kohdalla asetettuun määritysrajatavoitteeseen ja jopa alle. Asiakkaille ilmoitettavat määritysrajat on käytännön syystä pyöristetty  $<0,02$  ppm ja vain yhden merkitsevän numeron tarkkuutta käytetään.

## 6.6 Säilyvyyskokeet

Rikkiyhdisteiden säilyvyys on rajallinen niiden reaktiivisuuden vuoksi. Näytteiden säilyvyyteen vaikuttavat varastointiaika, pakkausmateriaali, lämpötila, kosteus sekä valoaltistus. Tämän työn säilyvyyden määrittäminen kattoi ainoastaan varastointiajan, sillä työssä käytetyt 10 litran Supelcon monikerroksiset laminaattipussit ovat kemiallisesti inerttejä kosteus- ja valonsuojaamiseen sekä koostuvat kahdesta ulkokuoren alumiinikalvosta, jotka estävät kaasun läpäisemisen. [18]

Näytteenottopussit on alun perin kehitetty teollisille hygieniamarkkinoille, mutta ovat nykyisin käytännöllisin näytteenkeräysmenetelmä myös ympäristösovelluksissa. Niitä käytetään tehtaiden hajuvalitusten, jalostamoiden, jätevesilaitosten, ja esimerkiksi kaatopaikkojen näytteiden keräämiseen. Näytesylinterien käyttö takaisi paremman säilyvyyden etenkin hankalille yhdisteille kuten rikkivedylle, mutta näytepussien käytössä on merkittävä taloudellinen etu. Saavutettu säilyvyys on riittävä rutiinianalyseissa. Oikean näytteenkeräysalustan valinta riippuu uniikkien pussiominaisuuksien soveltamisesta kyseessä olevalle yhdisteelle. [18]

Säilyvyyskokeisiin valitut pitoisuudet olivat 0,025 ppm ja 10 ppm. Kokeiden näytteet valmistettiin kaupallisesta kantastandardista. Näytteet analysoitiin välittömästi valmistuspäivänä sekä 20, 24, 30, 42, 48 ja 50 tunnin kuluttua valmistuksesta. Näytteitä säilytettiin huoneenlämpötilassa analyysien välissä. Tulosten luotettavuuden lisäämiseksi kaikista näytteistä kullakin pitoisuudella ajettiin rinnakkaisnäytteet. Validointitulokset osoittavat, että analyysi tulisi tehdä 48 tunnin sisällä (taulukko 11). Myös pussivalmistajan ilmoittama säilyvyyden maksimiaika oli 48 tuntia. Säilyvyys oli parempi 10 ppm pitoisuustasolla kuin 0,025 ppm pitoisuustasolla ja säilyvyyskokeita ei jatkettu 96 tuntia pidempään, kun huomattiin että pitoisuus ei lähde laskuun.

Taulukko 11. Rikkiyhdisteiden säilyvyyskokeiden tulokset pitoisuudella 0,025 ppm

Pitoisuus 0,025 ppm	48 h Saanto-%	50 h Saanto-%
Rikkivety	93	45
Karbonsyylisulfidi	119	75
Metyylimerkaptaani	105	71
Etyylimerkaptaani	112	63
Dimetyylisulfidi	116	78

### 6.7 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on tulokseen liittyvä arvio, joka ilmoittaa rajat, joiden sisällä todellisen arvon voidaan katsoa olevan. Se antaa kokonaiskuvan analyysin tarkkuudesta. Kokonaisuittain mittausepävarmuuden arvioinnissa otetaan huomioon mittauksessa esiintyvä systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe.

Tulokset laskettiin Työterveyslaitoksen valmiilla Excel-pohjalla, joka huomioi mittausarjojen sisäisen ja välisen toistettavuuden lisäksi kaasun pitoisuuteen liittyvän epävarmuuden. Mittausarjojen sisäinen toistettavuus pitoisuustasolla 0,025 ppm oli välillä 7–11 % ja pitoisuustasolla 10 ppm välillä 2–6 %. Mittausarjojen välinen toistettavuus oli puolestaan pitoisuustasolla 0,025 ppm välillä 7–14 % ja pitoisuustasolla 10 ppm välillä 2–6 %. Standardissa SFS-EN 482 (*Workplace exposure - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents*) [19, s. 8] on annettu raja-arvot laajennetulle mittausepävarmuudelle, jotka validointitulosten tulisi täyttää. Standardissa määritellään yleiset vaatimukset kemiallisten aineiden pitoisuuden määrittämiseen ja niitä koskeviin menettelyihin. Annetut vaatimukset koskevat kaikkia mittausmenetelmiä, riippumatta kemiallisen aineen olomuodosta, näytteenottomenetelmästä tai käytetystä analyttisestä menetelmästä. Taulukossa 12 on esitelty kokonaisuittain mittausepävarmuus sekä 0,025 ppm että 10 ppm pitoisuuksille.

Taulukko 12. Mittausepävarmuus pitoisuustasolle 0,025 ppm ja 10 ppm

Yhdiste	Kokonaismittausepävarmuus 0,025 ppm (%)	Kokonaismittausepävarmuus 10 ppm (%)
Rikkivety	25	14
Karboonylisulfidi	37	16
Metyylimerkaptaani	39	16
Etyylimerkaptaani	29	20
Dimetyylisulfidi	39	23

Kuten huomataan, saadut tulokset täyttävät standardissa SFS-EN 482 annetut raja-arvot, joiden mukaan mittausepävarmuuden tulee olla <50 % ja tuloksia voidaan täten pitää hyväksyttävänä.

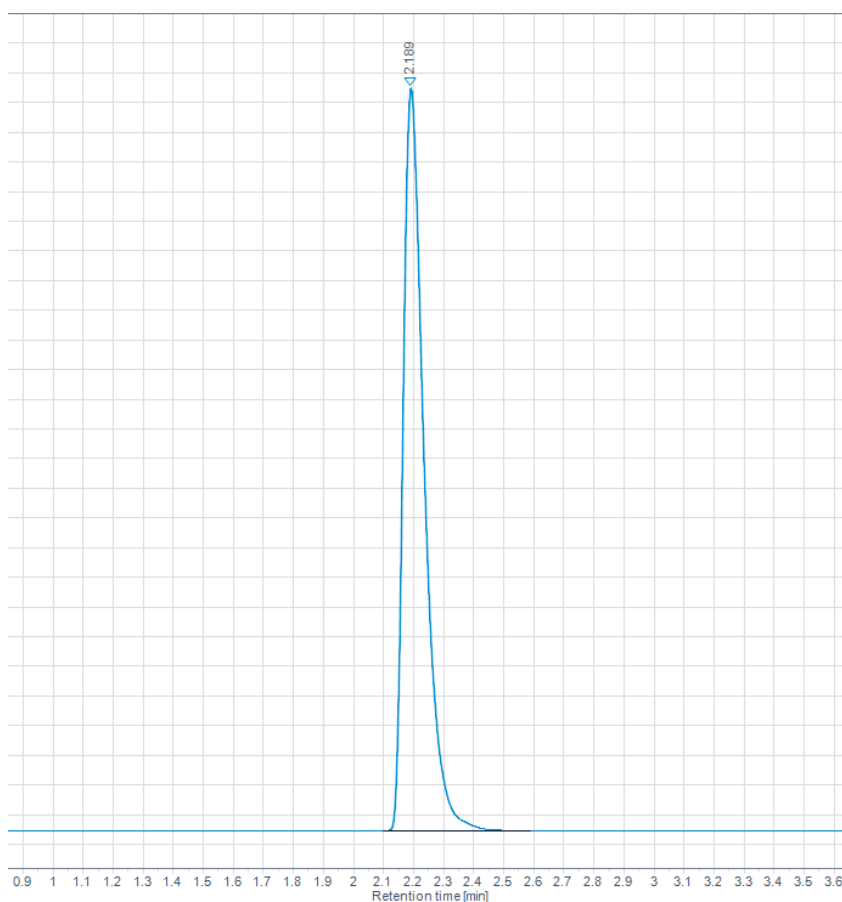
## 7 Kevyiden hiilivetyjen validointi

Tämä osuus oli suoritukseltaan identtinen rikkiyhdisteiden validoinnin kanssa ja tulokset on täten esitelty tiivistetysti.

### 7.1 Ajo-ohjelman optimointi

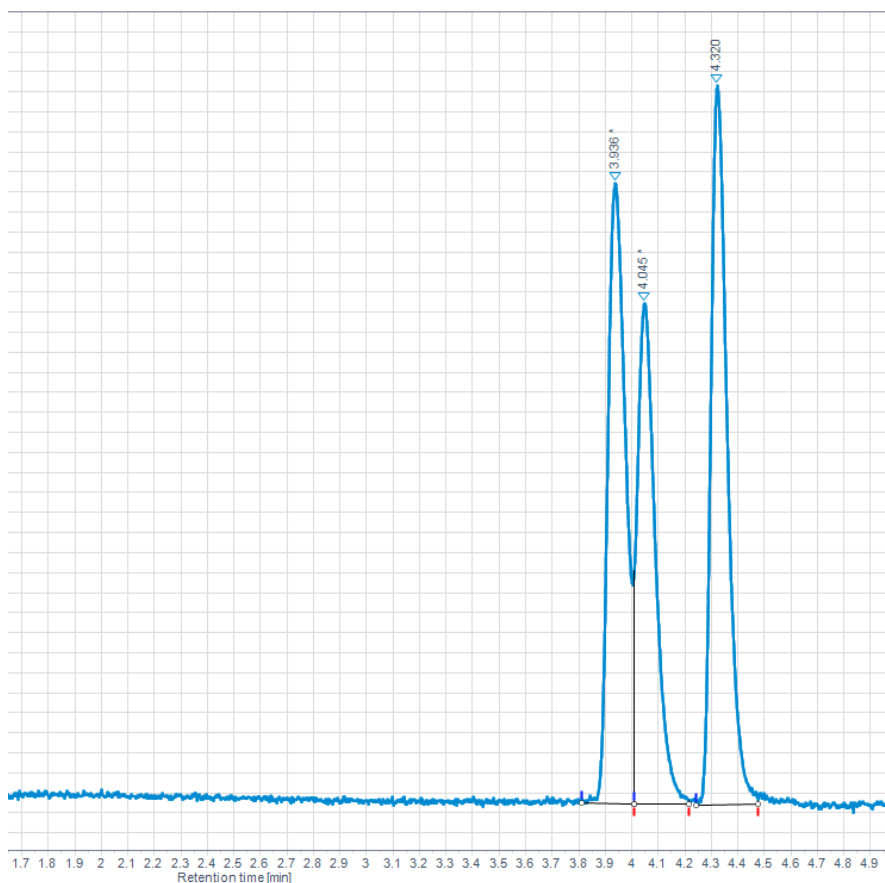
Ajo-ohjelman optimointi suoritettiin samalla tavalla kuin GC-SCD:n. Ajo-parametreja muokattiin yksi kerrallaan ja suorituksen aikana testattiin kolmea eri kolonnia (HP5 MS UI 30 x 0,250 mm x 0,25 µm, HP5 30 x 0,320 mm x 1 µm ja ZB-5 60 x 0,320 mm x 1,00 µm).

Ensin käytössä olleella kolonnilla (HP5 MS UI 30 x 0,250 mm x 0,25 µm) yhdisteet eivät erottuneet toisistaan ja se hylättiin liian pienen faasin paksuuden vuoksi. Kuvassa 5 on esitelty ajo-ohjelman optimoinnin alkutilanne.



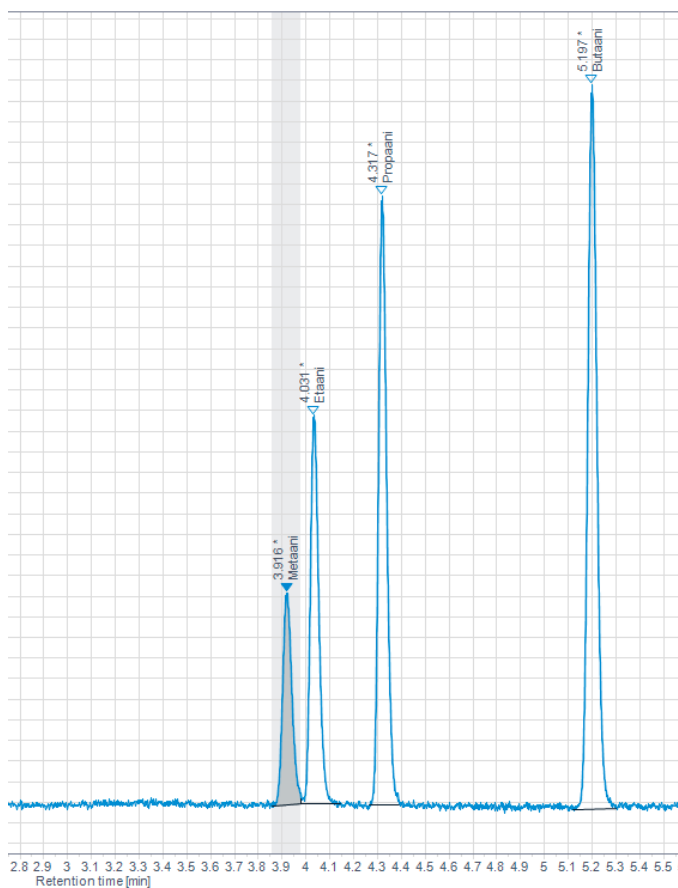
Kuva 2 Metaani, etaani, propaani ja butaani eivät erottuneet toisistaan ensin käytössä olleella 3 HP5 MS UI 30 x 0,250 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  kolonnilla

Kun stationaarifaasin paksuus kasvaa, myös analyyttien pidättäytymisen faasiin tulisi kasvaa. Näin ollen seuraavaksi päädyttiin testaamaan kahta lasikapillaarilla yhdistettyä HP-5 30 m x 0,320 mm x 1  $\mu\text{m}$ :n kolonnia. Yhdistämällä kaksi kolonnia, saatiin myös kolonnin pituus kaksinkertaistettua ja täten annettua yhdisteille pidempi aika erottua. Kolonnin pituuden kaksinkertaistuttua lähtötilanteesta, tuli myös virtausnopeuksia muokata vastaamaan uutta tilannetta. Kuten kuvassa 6 on esitelty, propaanin ja butaanin erottuminen alkoi tässä vaiheessa hahmottua.



Kuva 4 Kaksi lasikapillaarilla yhdistettyä HP-5 30 x 0,320 mm x 1 µm kolonnia. Propani ja butaani alkoivat erottua alkuperäisestä yksittäisestä piikistä.

Viimeisimmän tuloksen perusteella päädyttiin hankkimaan uusi kolonni (ZB-5 60 x 0,320 mm x 1,00 µm), joka tiedettiin aikaisempien testien perusteella nyt käyttötarkoitukseen sopivaksi. Kuvassa 7 nähdään lopullinen ajo-ohjelma ja taulukossa 13 on esitelty siihen kuuluvat parametrit.



Kuva 5 Lopullinen ajo-ohjelma, ZB-5 60 x 0,320 mm x 1,00 µm

Taulukko 13. Lopullisen ajo-ohjelman parametrit

<b>GC - Parametrit</b>	
Kolonne	ZB-5, 60 x 0.32 mm x 1.00 4.2 µm
Uuni	28 °C
Split	10:1
Lämmi	250 °C
Virtaus	2 mL/min
Silmukka	0.25 mL
Ajoaika	5.6 min
<b>FID - Parametrit</b>	
Polttimen lämpötila	250 °C
Peruslämpötila	150 °C
H <sub>2</sub> Virtaus	35 mL/min
Hapettimen virtaus	350 mL/min
Makeup virtaus	35 mL/min



## 7.2 Mittaus suunnitelma

Mittaus suunnitelma on esitelty taulukossa 14. Jokaisena mittaus päivänä ajettiin myös kalibrointistandardi ja nollan äytteet.

Taulukko 14. Mittaus suunnitelma

<b>Mittaus päivä 1 7.7.2018</b>	5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 1 ppm 5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 10 ppm
<b>Mittaus päivä 2 6.7.2018</b>	5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 1 ppm 5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 10 ppm
<b>Mittaus päivä 3 23.7.2018</b>	5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 1 ppm 5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 10 ppm
<b>Mittaus päivä 4 24.7.2018</b>	5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 1 ppm 5 Kappaletta rinnakkaisia pitoisuudella 10 ppm

## 7.3 Toteamis- ja määritys raja

Toteamis- ja määritys raja laskettiin rikkiyhdisteiden tavoin signaali-kohinasuhteen avulla. Yhdisteille valittiin toteamis- ja määritys rajalaskuihin 1 ppm kaasuseos.

Taulukko 15. Kevyiden hiilivetyjen toteamis- ja määritys rajat

Yhdiste	Toteamis raja (ppm)	Määritys raja (ppm)
<b>Metaani</b>	0,18	0,36
<b>Etaani</b>	0,25	0,5
<b>Propaani</b>	0,16	0,32
<b>Butaani</b>	0,14	0,28

Kuten taulukossa 15 on esitetty, päästiin kaikkien yhdisteiden kohdalla asetettuun määritys rajatavoitteeseen.

#### 7.4 Säilyvyyskokeet

Kaasumaisilla hiilivedyillä säilyvyyskokeisiin valitut pitoisuudet olivat 1 ppm ja 10 ppm. Säilyvyyden oletettiin olevan rikkiyhdisteitä parempi ja kokeiden intervalli oli 24 tuntia. Taulukossa 16 on esitelty säilyvyyskokeiden tulokset.

Taulukko 16. Kaasumaisten hiilivetyjen säilyvyyskokeiden tulokset 1 ppm ja 10 ppm:n pitoisuustasoilla

Pitoisuus 1 ppm	96h Saanto-%	120h Saanto-%
Metaani	98	51
Etaani	134	11
Propani	121	117
Butaani	123	108
<b>Pitoisuus 10 ppm</b>		
Metaani	103	76
Etaani	99	92
Propani	99	90
Butaani	97	90

## 7.5 Mittausepävarmuus

Myös hiilivetyjen mitattujen mittausepävarmuuksien tuli täyttää standardissa SFS-EN 482 annetut raja-arvot, joiden mukaan mittausepävarmuuden tulee olla <50 %. Taulukon 17 on kirjattu hiilivetyjen kokonaismittausepävarmuudet.

Taulukko 17. Mittausepävarmuus pitoisuustasoille 0,025 ppm ja 10 ppm

Yhdiste	Kokonaismittausepävarmuus 1 ppm (%)	Kokonaismittausepävarmuus 10 ppm (%)
Metaani	46	11
Etaani	30	11
Propani	21	10
Butaani	26	10

## 8 Johtopäätökset

Saatujen tulosten perusteella laitteen validointi onnistui hyvin. Rikkikemiluminesenssidetektorin ja liekki-ionisaatiodetektorin ovat lineaarisia laajalla mittausalueella. Määritys- ja toteamisrajojen pitoisuudet ovat hyvin matalat ja niissä päästiin tavoiterajoihin. Mittausepävarmuustulokset täyttävät standardissa SFS-EN 482 annetut raja-arvot ja näytteiden säilyvyys saatiin selvitettyä.

## Lähteet

1. Kirja, Starck, J. 2008. Työhygieniä - Työterveyslaitos
2. TTL verkkotiedosto <http://www.ttl.fi/ova/rikkivet.html> <Luettu 13.10.2018>
3. Verkkotiedosto,  
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2004JD004686> <Luettu 13.10>
4. Verkkotiedosto,  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10039#section=Top> <Luettu 13.10.2018>
5. Verkkotiedosto, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/878#section=Top> <Luettu 13.10.2018>
6. Kirja, Alén, Raimo: Kokoelma orgaanisia yhdisteitä: Ominaisuudet ja käyttökohteet, s. 724 Helsinki: Consalen Consulting, 2009 <Luettu 13.10.2018>
7. Verkkotiedosto,  
[http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/160967/STM\\_09\\_2018\\_HTParvot\\_2018\\_web.pdf](http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/160967/STM_09_2018_HTParvot_2018_web.pdf)
8. Verkkotiedosto,  
<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00022470.1969.10466465> <Luettu 13.10.2018>
9. Verkkotiedosto, <http://www.syke.fi/download/noname/%7BB63B1316-9113-4B90-927C-A32508F6F565%7D/44700> <Luettu 13.10.2018>

10. Verkkotiedosto, <https://www.antargaz.be/en/5-important-differences-between-natural-and-propane-gas> <Luettu 13.10.2018>
11. Verkkotiedosto, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb%3A%40term+%40DOCNO+944>
12. Kirja, Marja-Liisa Riekkola 2000. Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromi-graatiotekniikat
13. Verkkotiedosto, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00042a030?journalCode=ancham>
14. Verkkotiedosto, [http://www.shsu.edu/~chm\\_tgc/primers/pfpd.html](http://www.shsu.edu/~chm_tgc/primers/pfpd.html)
15. Verkkotiedosto, <https://www.agilent.com/en/video/technology-advancements-scd-webinar>
16. Verkkotiedosto, <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G6600-90006.pdf>
17. Verkkotiedosto, <http://lab-training.com/2015/11/04/sample-injection-practices-in-gas-chromatography/>
18. Verkkotiedosto, <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/air-monitoring/gas-sampling-bags.html>
19. Standardi, SFS-EN 482 (*Workplace exposure - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents*)

