

KVANTITATIIVISEN VOC-MENETELMÄN TESTAUS
GC-MS-LAITTEISTOLLA

Tommi Bimberg
Opinnäytetyö
25.11.2010
Laboratorioalan koulutusohjelma
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

Koulutusohjelma	Opinnäytetyö	Sivuja	+	Liitteitä
Laboratorioalan koulutusohjelma	Opinnäytetyö	37	+	1
Suuntautumisvaihtoehto	Aika			
Laboratorioanalytiikka	Syksy 2010			
Työn tilaaja	Työn tekijä			
Oulun seudun ammattikorkeakoulu	Bimberg, Tommi Tapani			
Työn nimi	Kvantitatiivisen VOC-menetelmän testaus GC-MS-laitteistolla			
Avainsanat	VOC-yhdisteet, sisäilma, MVOC, tolueeni, kalibrointi, toteamis- ja määrittysraja, validointi			

VOC-yhdisteet vaikuttavat sisäilman laatuun. Suurina pitoisuuksina ne voivat aiheuttaa muun muassa iho-, silmä- sekä hengitystieoireita. Rakennus- ja sisustusmateriaalien valinnalla voidaan vaikuttaa sisäilman VOC-pitoisuuksiin. Rakennusmateriaaleille on olemassa päästöluokitus, jossa on esitetty vaatimukset käytettäville rakennusmateriaaleille hyvän sisäilman kannalta.

Homekasvusto tuottaa itiöitä sekä haihtuvia aineenvaihduntatuotteita (MVOC), jotka huonontavat sisäilman laatua. Rakenteiden sisällä piilossa olevien homekasvustojen toteamismenetelmäksi on yritetty kehittää MVOC-yhdisteiden määrittämistä sisäilmasta. Tätä menetelmää ei voida kuitenkaan suositella homeongelman selvittämiseksi.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli testata, soveltuuko käytössä oleva VOC-menetelmä pienien tolueenipitoisuuksien määrittämiseen. Työ aloitettiin tekemällä tolueenille kaksi kalibrointisuoraa alueille 10–40 ng tolueenia/näyte sekä 50–200 ng tolueenia/näyte. 10 ng:a pienemmille pitoisuuksille ei saatu tehtyä kalibrointisuoraa.

Toteamis- ja määrittysrajat saatiin määritettyä nollanäytteiden toistokokeiden perusteella. Toteamisrajaksi saatiin 8,1 ng tolueenia/näyte ja määrittysrajaksi 10,6 ng tolueenia/näyte.

Menetelmä voitiin validoida vain osittain, sillä lähellä määrittysrajaa työskennellessä tulosten hajonnat kasvoivat mittaussarjojen välillä erittäin suuriksi.

SISÄLTÖ

1 JOHDANTO	6
2 HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET	7
2.1 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet sisä- ja huoneilmassa	8
2.1.1 Sisäilmastoluokitus	8
2.1.2 VOC-yhdisteiden lähteet ja terveysvaikutukset sisäilmassa	10
2.2 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet rakennusmateriaaleissa	11
2.2.1 Rakennusmateriaalien päästöluokitus	11
2.2.2 Rakennusmateriaaleista aiheutuvat haitalliset VOC-yhdisteet.....	12
2.2.3 Homeisten rakennusmateriaalien MVOC-päästöt.....	13
2.3 VOC-yhdisteiden vaikutus alailmakehän otsonin syntyyn.....	14
2.3.1 Alailmakehän otsonin muodostuminen	14
2.3.2 Alailmakehän otsonin terveysvaikutukset	16
3 NÄYTTEENOTTO- JA ANALYYSILAITTEISTO.....	17
3.1 Tenax TA -sorbenttiputket	17
3.2 Tube Conditioner -laitteisto.....	17
3.3 Termodesorptiolaitteisto	18
3.4 Kromatografia	19
3.4.1 Yleistä kromatografiasta	19
3.4.2 Kaasukromatografia.....	20
3.5 Massaselektiivinen detektori.....	20
4 KVANTITATIIVINEN ANALYYSI.....	21
4.1 Kemiallinen analyysi.....	21
4.2 Kvantitatiivisen analyysin suoritus	21
5 MENETELMÄN VALIDOINTI	23
5.1 Validoinnin parametrit.....	23
5.1.1 Selektiivisyys ja spesifisyys	23
5.1.2 Toteamis- ja määrittämissrajat.....	24
5.1.3 Lineaarisuus ja mittausalue	24
5.1.4 Toistotarkkuus ja toistettavuus.....	25
5.1.5 Mittausepävarmuus	25
6 KOKEELLINEN OSA	27
6.1 Työn tarkoitus.....	27
6.2 Standardien teko	27

6.3 Pumppunäytteenotto	28
6.4 Menetelmän kalibrointi.....	29
6.5 Validointi.....	30
6.5.1 Selektiivisyys ja spesifisyys	31
6.5.2 Toteamis- ja määritysraja.....	31
6.5.3 Mittausalue ja mittausalueen lineaarisuus	31
6.5.4 Toistettavuus	32
6.5.5 Mittausepävarmuus	32
7 YHTEENVETO.....	33
7.1 Tulokset.....	33
7.2 Pohdinta	33
LÄHTEET.....	35
TOLUEENIN TOISTOKOKEEN LASKUT JA TULOKSET LIITE 1	38

1 JOHDANTO

VOC-yhdisteet eli haihtuvat orgaaniset yhdisteet ovat terveydelle sekä ympäristölle haitallisia yhdisteitä. VOC-yhdisteille on mahdollista altistua niin sisä- kuin ulkoilmassa. Sisäilmassa niiden mahdollisia päästölähteitä ovat muun muassa rakennusmateriaalit ja puhdistusaineet. Ulkoilman VOC-yhdisteet ovat peräisin pääosin liikenteestä sekä teollisuuden päästöistä.

Työn aiheena oli tutkia, voidaanko käytössä olevalla VOC-menetelmällä kvantitatiivisesti määrittää pieniä tolueenipitoisuuksia. Tavoitteena oli saada toistettavia mittaussarjoja lähellä määritysrajaa oleville näytteille. Menetelmälle tuli suorittaa myös osittainen validointi. Työ tehtiin Oulun seudun ammattikorkeakoululle.

Työn kirjallisessa osuudessa kerrotaan VOC-yhdisteistä, niiden mahdollisista päästölähteistä sekä niiden vaikutuksista ihmisen terveyteen ja ympäristöön. Kirjallisessa osuudessa kerrotaan myös, voidaanko MVOC-mittausta käyttää luotettavana tekniikkana tutkittaessa rakenteiden sisällä olevaa mahdollista homevauriota. Tässä osuudessa esitellään lisäksi työssä käytetyt laitteet ja sorbenttiputket sekä kerrotaan termodesorptiosta, kvantitatiivisesta analyysistä ja menetelmän validoinnista.

Työn kokeellisessa osuudessa kerrotaan työn kulku vaiheittain sekä esitetään saadut tulokset. Kokeellisen osuuden lopussa on esitetty mahdolliset jatkotoimenpiteet sekä menetelmän parannusehdotukset.

2 HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC eli Volatile Organic Compound) ovat sellaisia orgaanisia yhdisteitä, joiden höyrynpaine on 20°C:n lämpötilassa vähintään 0,01 kPa, tai joilla on vastaava haihtuvuus tietyissä käyttöolosuhteissa. (Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöt ilmaan.)

Haihtuviksi orgaanisiksi yhdisteiksi määritellään myös kaikki orgaaniset yhdisteet, jotka tuottavat tai voivat tuottaa valokemiallisia hapettimia. Tästä esimerkkinä otsoni, joka muodostuu, kun haihtuvat orgaaniset yhdisteet reagoivat typen oksidien ja ilmakehän hapen kanssa auringonvalon läsnä ollessa. (VOC-selvitys Kokkolassa.)

Hitaasti haihtuvia yhdisteitä kutsutaan SVOC:ksi (Semi Volatile Organic Compound) eli puolihaihtuviksi orgaanisiksi yhdisteiksi. Mikrobiperäisiä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä kutsutaan nimellä MVOC eli Microbial Volatile Organic Compound. (MVOC –mittaukset.)

Sisäilmassa esiintyy satoja kaasumaisia orgaanisia yhdisteitä, jotka WHO:n mukaan ryhmitellään kiehumapisteensä mukaisesti neljään ryhmään. Haihtuviksi orgaanisiksi yhdisteiksi eli VOC-yhdisteiksi nimitetään niitä, joiden kiehumapiste on 50–260 °C:n välillä. Taulukossa 1 on kuvattu sisäilman haihtuvat orgaaniset yhdisteet, niiden määritelmät sekä niiden kiehumapisteet. (Sisäilmayhdistys ry.)

TAULUKKO 1. Sisäilman haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Sisäilmayhdistys ry)

Lyhenne	Määritelmä	Kiehumapiste (°C)
VVOC (Very Volatile Organic Compound)	Erittäin haihtuvat yhdisteet	0-100
VOC	Haihtuvat yhdisteet	50-260
SVOC (Semivolatile Organic Compound)	Puolihaihtuvat yhdisteet	240-400
POM (Particulate Organic Matter)	Partikkeleihin sidotut yhdisteet	> 380

Yksittäisten yhdisteiden analysointiin on suositeltavaa käyttää VOC-yhdisteiden erotusmenetelmään pohjautuvaa menetelmää. Tähän sisältyy ilmanäytteen keräys, varastointi, siirto analyysilaitteeseen, erottelu sekä havainnointi ja tunnistus. Yleisin keräysmenetelmä on nykyään Tenax TA-adsorbentin käyttö. Se on kattava keino analysoitaessa alueen C₆ - C₁₆ eli heksaanin ja heksadekaanin välillä olevia yhdisteitä. (Sisäilmayhdistys ry.)

2.1 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet sisä- ja huoneilmassa

Huoneilman laatu määräytyy monien erilaisten kemiallisten, fysikaalisten sekä mikrobiologisten tekijöiden summana. Tärkein huoneilman laatuun vaikuttava tekijä on ilman vaihtuvuus. Erilaiset orgaaniset yhdisteet, pöly sekä siihen sitoutuneet orgaaniset ja epäorgaaniset ainekset, erilaiset mikrobit esimerkiksi homeet, bakteerit ja sienet vaikuttavat myös osaltaan huoneilman laatuun. Huono sisäilma vaikuttaa terveyteen ja saattaa aiheuttaa erilaisia iho-, silmä- sekä hengitystieoireita. (Kostiainen – Nokelainen – Ahonen 1994, 3.)

2.1.1 Sisäilmastoluokitus

Sisäilmayhdistys ry:n julkaisussa ”Sisäilmastoluokitus 2008” on annettu sisäilmastolle tavoite- ja suunnitteluarvot, kun tavoitteena on terveellinen sisäilma. Luokitus tukee muun muassa rakennuttajien ja suunnittelijoiden työtä, eikä se kumoa viranomaissäännöksiä. Se on otettu rakennuslalla laajasti

käyttöön ja siitä on paljon käyttökokemuksia viime vuosilta. (Sisäilmastoluokitus 2008.)

Ensimmäinen sisäilmastoluokitus otettiin käyttöön 1995. Vuonna 2001 se korvattiin Sisäilmastoluokitus 2000:lla ja vuonna 2008 ilmestyi uusi versio, Sisäilmastoluokitus 2008. Vuoden 2001 versio sisälsi tavoitearvoja epäpuhtauspitoisuuksille, kuten haihtuville orgaanisille yhdisteille, formaldehydille ja pienhiukkasille. Sisäilmastoluokituksessa 2008 näistä tavoitearvoista on luovuttu, sillä esimerkiksi TVOC-pitoisuutta on käytetty väärin muun muassa sisäilmaongelmien arviointiin. Näiden todentaminen on myös ollut vaikeaa. Epäpuhtauspitoisuuksien tavoitearvot on korvattu vaatimuksilla M1-luokan rakennusmateriaalien ja tuloilmasuodattimien käytöstä. (Sisäilmastoluokitus 2008.)

Sisäilmastoluokituksessa 2008 on vähennetty merkittävästi sopimukseen kirjattavien suureiden määrää ja jäljelle on jätetty vain sellaisia, joilla on terveydellisiä merkityksiä. Uudessa sisäilmastoluokituksessa on hyvän sisäilmaston perustasoksi määritelty luokka S2. Parhaassa luokassa S1, muun muassa ilman epäpuhtauksien määrä on pienempi. Sisäilmasto on laaja käsite, joka kattaa muun muassa ilman laadun, ääni-, valaistus- ja lämpöolosuhteet. Seuraavassa on käsitelty sisäilmastoluokitusjärjestelmää nimenomaan sisäilman laadun kannalta. (Sisäilmastoluokitus 2008.)

Sisäilmastoluokkien kuvaukset

S1-luokan sisäilma eli yksilöllinen sisäilmasto on laadultaan hyvä eikä ilmassa havaita hajuja. Tiloissa tai rakenteissa ei esiinny ilman laatua heikentäviä vaurioita, kuten hometta tai epäpuhtauslähteitä. (Sisäilmastoluokitus 2008.)

S2-luokkaa pidetään hyvän sisäilman vaatimuksena. Tilan sisäilmassa ei ole havaittavissa häiritsevää hajua ja sen laatu on hyvä. Sisäilmaan yhteydessä olevissa tiloissa ei esiinny epäpuhtauslähteitä, eikä rakenteissa ole ilman laatua heikentäviä vaurioita. (Sisäilmastoluokitus 2008.)

S3-luokkaa pidetään tyydyttävänä. Sisäilman laatu täyttää rakentamismääräysten vähimmäisvaatimukset. (Sisäilmastoluokitus 2008.)

2.1.2 VOC-yhdisteiden lähteet ja terveysvaikutukset sisäilmassa

Mielenkiinto haihtuviin orgaanisiin yhdisteisiin huoneilmassa on lisääntynyt, koska monet VOC-yhdisteet aiheuttavat suurina pitoisuuksina terveysoireita. Erilaisissa tutkimuksissa on tunnistettu satoja erilaisia VOC-yhdistettä, joiden pääasiallisia päästölähteitä ovat muun muassa erilaiset liuottimet, hajusteet, rakennus- ja sisustusmateriaalit, ulkoilma, maaperä sekä ihmisen oma toiminta. (Kostiainen ym. 1994, 3–4.)

Risto Kostiaisen, Sirpa Nokelaisen sekä Seppo Ahosen vuonna 1994 Helsingin kaupungin ympäristökeskukselle tekemässä tutkimuksessa verrattiin keskenään valitusasuntojen ja normaalien asuntojen huoneilmaa. Valitusasuntoja oli tutkimuksessa mukana 38 kappaletta. Kaikissa näissä oli esiintynyt huonon sisäilman oireita. Normaaleja asuntoja vertailuun otettiin 50 kappaletta. Normaaliasunnnot olivat vähintään kaksi vuotta vanhoja eikä niitä ollut remontoitu viimeisen vuoden sisällä. Tutkimuksessa kerättiin myös 28 ulkoilmanäytettä Helsingin alueelta. (Kostiainen ym. 1994, 5.)

VOC-yhdisteiden pitoisuudet normaaliasuntojen huoneilmassa olivat selvästi korkeammat kuin kaupunkialueen ulkoilmassa. Tutkittujen VOC-yhdisteiden kokonaispitoisuuksien (TVOC) mediaani huoneilmassa oli $121 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja ulkoilmassa $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Yksittäisten yhdisteiden pitoisuudet vaihtelivat huomattavasti eri asunnoissa, mikä osoittaa rakennus- ja sisustusmateriaalien, kalusteiden sekä ihmisten oman toiminnan vaikutuksen huoneilman laatuun. Pitoisuuksien suuren vaihtelun takia vasta noin 10–50 kertaisia pitoisuuksia normaalitasoon verrattuna voitiin pitää poikkeuksellisen korkeina. (Kostiainen ym. 1994, 15.)

Kaikissa valitusasunnoissa, joissa on esiintynyt sairaan talon oireyhtymää, aromaattisten hiilivetyjen pitoisuudet olivat 10–15 % suuremmat kuin normaaliasunnoissa. Tolueenin, etyylibentseenin, ksyleenien sekä propyylibent-

seenin pitoisuudet olivat useimmiten poikkeuksellisen korkeita, joissakin asunnoissa jopa satoja kertoja korkeampia kuin normaalisti. Terpeenien pitoisuudet olivat selvästi normaalia korkeampia, mikäli asunnossa oli käytetty terpeenejä sisältäviä puhdistusaineita ja hajusteita. Muovimatoista tuleva 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidioli, di-isobutyraatti eli TXIB, esiintyi kohonneina pitoisuuksina valitusasunnoissa. (Kostiainen ym. 1994, 10.)

2.2 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet rakennusmateriaaleissa

Rakennusmateriaalien valinnalla voidaan vaikuttaa sisä- ja huoneilman VOC-pitoisuuksiin. Rakennusmateriaaleista ja eristeistä pääsee huoneilmaan haitallisia yhdisteitä, jotka voivat aiheuttaa terveydellisiä haittoja. Homeiset rakennusmateriaalit aiheuttavat terveyshaittoja, ja huonontavat sisäilman laatua.

2.2.1 Rakennusmateriaalien päästöluokitus

Hyvän sisäilman edellytyksenä on sisäilma-asioiden ottaminen huomioon suunnittelu-, rakennus- ja käyttövaiheessa. Rakennusmateriaalit vaikuttavat muiden tekijöiden ohella sisäilmaston lopulliseen laatuun. Rakennusmateriaaleille on olemassa päästöluokitus, jossa on esitetty vaatimukset työ- ja asuintiloissa käytettäville rakennusmateriaaleille hyvän sisäilman laadun kannalta. Päästö- eli M-luokituksessa on asetettu vaatimukset ainoastaan rakennusmateriaaleista huoneilmaan emittoituville kemiallisille päästöille. (Rakennusmateriaalien päästöluokitus.)

Rakennusmateriaalit jaetaan kolmeen luokkaan, jossa M1 on paras. M1-luokan rakennusmateriaalit on testattu vakioidussa laboratorio-oloissa ja ne ovat täyttäneet M1-luokan vaatimukset neljän viikon ikäisenä. M1-luokan rakennusmateriaalit testataan aina puolueettomassa laboratoriossa. Materiaalilyhdistelmissä luokitus ilmoitetaan aina huonomman päästöluokan mukaisesti. Esimerkiksi M1-luokan pinnoitteella pinnoitettu M2-luokan materiaali luokitellaan M2-luokkaan. Taulukossa 2 on esitetty rakennusmateriaalien

luokitusrajat, joiden epäpuhtauspäästöt täyttävät neljän viikon iässä luokitusvaatimukset. (M1-vaatimukset ja luokiteltujen tuotteiden käyttö.)

TAULUKKO 2. Rakennusmateriaalien päästöluokitus (M1-vaatimukset ja luokiteltujen tuotteiden käyttö)

Tutkittavat ominaisuudet	M1(mg/m ² h)	M2(mg/m ² h)	M3(mg/m ² h)
TVOC kokonaisemissio	< 0,2	< 0,4	> 0,4
Formaldehydin emissio	< 0,05	< 0,125	> 0,125
Ammoniakin emissio	< 0,03	< 0,06	> 0,06
Karsinogeenisten aineiden emissio ^{1*}	< 0,005	< 0,005	> 0,005
Haju ^{2*}	ei haise	ei haise merkittävästi	haisee merkittävästi

^{1*} WHO 1987, ei koske formaldehydiä

^{2*} Aistinvaraisen arvioinnin tulos on oltava > +0,1

2.2.2 Rakennusmateriaaleista aiheutuvat haitalliset VOC-yhdisteet

Aromaattisten hiilivetyjen, kuten tolueenin, bentseenin sekä etyylibentseenin lähteitä ovat lastulevyt, eristeet, kuten vaahtoeristeet ja polyuretaani sekä erilaiset pinnoitteet. Aromaattiset hiilivedyt aiheuttavat oireilua muun muassa hengitysteissä sekä silmissä. (Kostiainen ym. 1994, 8.)

Formaldehydi on erittäin haitallinen aine, joka voi aiheuttaa muun muassa syöpää. Huoneilmassa formaldehydipitoisuudet voivat olla hyvinkin korkeita, mikä johtuu lastulevyn käytöstä rakennusmateriaalina. Useimpien aldehydien hajukynnysarvot ovat alhaisia ja ne aiheuttavat lähinnä hajuhaittaa. (Kostiainen ym. 1994, 8.)

Terpeenien päästölähteinä ovat muun muassa puumateriaalit. Monoterpeenit ovat tolueenin ohella huoneilman pääkomponentteja. Joidenkin terpeenien, kuten mutageenien α -pineenin ja limoleenin, on epäilty aiheuttavan syöpää.

Terpeenien hajukynnys on alhainen ja ne aiheuttavat hajuhaittoja. (Kostiainen ym.1994, 9.)

Vaahdotetuista polymeeripohjaisista eristeistä tulee huoneilmaan kloorattuja alifaattisia yhdisteitä. Kloorattuja yhdisteitä ei voida havaita aistinvaraisesti ja niiden hajukynnysarvo on korkea. Klooratut hiilivedyt aiheuttavat hengitysteiden ja limakalvojen ärsyyntymistä. (Kostiainen ym. 1994, 9.)

2.2.3 Homeisten rakennusmateriaalien MVOC-päästöt

Homekasvusto tuottaa itiöitä, haihtuvia aineenvaihduntatuotteita (MVOC) ja joskus myös toksiineja. Itiöiden ja haihtuvien aineenvaihduntatuotteiden päästöt huonontavat sisäilman laatua ja nämä aiheuttavat terveyshaittoja niille altistuneille. (Rintala – Kalso – Kontsas – Vartiala 1997, 4.)

Homesienten aineenvaihdunnan seurauksena syntyy alkoholeja, ketoneja, terpeenejä sekä muita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, joista osa vapautuu ympäristöön. Vapautuvien yhdisteiden määrä ja laatu riippuvat homeiden kasvuolosuhteista sekä homesienisuvusta. Rakenteiden sisällä piilossa olevien homekasvustojen toteamismenetelmäksi on yritetty kehittää MVOC:ien määrittämistä sisäilmasta. (Rintala ym. 1997, 4.)

Tutkija Anne Korpi on tutkinut Kuopion Yliopistolle vuonna 2001 tekemässään väitöskirjassa Fungal Volatile Metabolites and Biological Responses to Fungal Exposure (Mikrosienten haihtuvat aineenvaihduntatuotteet ja homealtistuksen biologiset vasteet) MVOC:ien huoneilmasta määrittämisen luotettavuutta, kun yritetään selvittää rakenteiden sisällä olevaa homeongelmaa. Tutkimuksessa selvitettiin myös, voivatko MVOC-yhdisteet aiheuttaa ylähengitystieoireita. (Korpi 2001, 40.)

Tutkimuksessa viljeltiin laboratorio-oloissa erilaisia homesienilajikkeita erilaisille rakennusmateriaaleille vaihtuvissa kosteusoloissa. Kolmen kuukauden aikana muodostuneet MVOC-yhdisteet analysoitiin. Tuloksia verrattiin vastaavien steriilien rakennusmateriaalien VOC-emissioihin. MVOC:ien terveysvaikutuksien tutkimisessa määritettiin eläinkokein tiettyjen MVOC-yhdisteiden

kynnysarvot, jotka eivät aiheuta herkimmilläkään ihmisillä ylähengitystieoireita. Näitä tuloksia verrattiin homeisen talon huoneilman MVOC-pitoisuuksiin. (Korpi 2001, 40.)

Tuloksena oli, että yksikään VOC-emissio ei ollut spesifinen pelkästään homeiselle rakennusmateriaalille vaan kaikkia yhdisteitä löytyi myös steriileistä materiaaleista. Joidenkin VOC:ien emissiot tosin olivat korkeammat mikrobikontaminoiduissa materiaaleissa. Tutkimuksessa selvisi myös, että steriileistä materiaaleista emittoitui huomattavasti korkeampia määriä VOC-yhdisteitä kuin mikrobikontaminoiduista rakennusmateriaaleista. Homeisesta talosta mitatut MVOC-pitoisuudet olivat satoja kertoja pienemmät kuin laboratoriokeihin saadut pienimmät altistusarvot. (Korpi 2001, 48–54.)

Saatujen tulosten perusteella MVOC-mittausta piilossa olevan homeongelman selvittämiseksi ei voida suositella. Myös mitatut MVOC-yhdisteiden pitoisuudet hometalossa olivat liian pienet yksistään aiheuttamaan ylähengitystieoireita. (Korpi 2001, 56–61.)

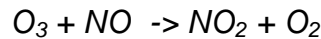
2.3 VOC-yhdisteiden vaikutus alailmakehän otsonin syntyyn

Otsoni muodostuu typen oksideista ja haihtuvista orgaanisista yhdisteistä ilmakehän kemiallisissa reaktioissa. Näitä reaktiivisia hiilivetyjä tulee ilmaan pakokaasujen sekä teollisuuden päästöistä. Otsonin muodostuminen vaatii lämpöä ja auringonvaloa. Otsoni on tiheään asuttujen seutujen ongelma, mutta ilmavirtauksien mukana sitä kulkeutuu myös harvaan asutulle seudulle. Otsoni on voimakas hapetin, joka vaurioittaa muun muassa kasvien solukkoa ja heikentää puiden sekä viljelyskasvien kasvua. (Ilmatieteen laitoksen otsoniseuranta.)

2.3.1 Alailmakehän otsonin muodostuminen

Kaksiatomisen happimolekyylin ja yksiatomisen hapen kohtaamisessa muodostuu kolmiatominen otsonimolekyylin. Tämä on ainoa muodostumisreaktio, jolla otsonia syntyy ilmakehässä. Yksinäisiä atomeja tuottavat mekanismit ovat kuitenkin erilaisia ilmakehän eri kerroksissa. Alailmakehässä otsonia

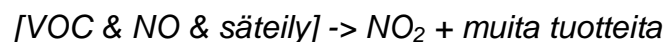
muodostuu, kun typpidioksidi hajoaa auringonvalon vaikutuksesta. Tätä mekanismia kutsutaan maanpintaotsonin muodostumiseksi. Reaktiossa 1 on esitetty maanpintaotsonin muodostumismekanismi. Se koostuu kolmesta reaktiosta. (Otsoni ilmansaasteena.)



REAKTIO 1

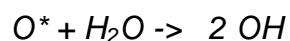
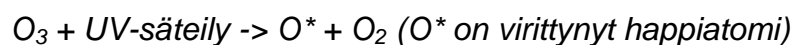
Nämä reaktiot asettuvat nopeasti tasapainoon, mikäli muita häiritseviä yhdisteitä ei ole läsnä. Otsonin, typpidioksidin ja typpimonoksidin pitoisuudet pysyvät muuttumattomina auringonvalon ollessa läsnä. Tätä kutsutaan fotokemialliseksi tasapainoksi. (Otsoni ilmansaasteena.)

Alailmakehän otsonia ei pääse kertymään, ellei haihtuvia orgaanisia yhdisteitä ole mukana. Reaktiossa 2 on esitetty, kun VOC-yhdisteiden reaktiotuotteina syntyvät hapetuskykyiset radikaalit hapettavat typpimonoksidin typpidioksidiksi. Tässä reaktiossa otsoni ei hajoa, jolloin sen pitoisuus kasvaa. Auringon tuottamaa UV-säteilyä tarvitaan myös näissä reaktioissa. (Otsoni ilmansaasteena.)



REAKTIO 2

Reaktiossa 3 on kuvattu otsonin hajoaminen UV-säteilyn vaikutuksesta, jolloin se muodostaa ilmakehän tärkeimmän hapettimen, OH-radikaalin. (Otsoni ilmansaasteena.)



REAKTIO 3

Auringonvalo, typen oksidien ja hiilivetyjen määrä sekä niiden suhde määrittelevät, kuinka paljon alailmakehän kemiallisissa reaktioissa muodostuu otsonia. Haihtuvia orgaanisia yhdisteitä muodostuu sekä luonnollisesti että ihmisen toiminnan seurauksena. Luonnollisia lähteitä ovat muun muassa

kasvien elintoiminnot ja kosteikot. Liikenteen ja teollisuuden päästöt ovat kuitenkin nousseet monin verroin tärkeämmiksi hiilivetyjen lähteiksi. Typen lähteitä alailmakehässä ovat muun muassa maaperässä tapahtuvat biologiset prosessit ja metsäpalot. (Otsoni ilmansaasteena.)

2.3.2 Alailmakehän otsonin terveysvaikutukset

Otsonia pääsee ihmisen kehoon hengityksen kautta. Otsoni reagoi kehossa lähes kaikkien aineiden kanssa. Se hapettaa entsyymejä, proteiineja ja rasvahappoja. Se aiheuttaa vaurioita hengitysteissä ja vaikeuttaa verenkierron ja hengitetyn ilman välistä kaasujen vaihtoa. (Otsoni ilmansaasteena.)

Otsonin aiheuttamat haitat riippuvat muun muassa altistuksen kestosta, otsonin pitoisuudesta ja fyysisen rasituksen voimakkuudesta altistuksen aikana. Tästä johtuen fyysisiä rasituksia ulkoilmassa tulisi välttää, kun ilman otsonipitoisuus on korkea. Jotkut ihmiset ovat herkempiä otsonille kuin toiset. Otsoniherkkyydestä kärsiviä ihmisiä on noin 10 % koko väestöstä. Astmaattikoilla ja vanhuksilla voivat otsonin aiheuttamat oireet ilmetä muuta väestöä herkemmin. (Otsoni ilmansaasteena.)

3 NÄYTTEENOTTO- JA ANALYYSILAITTEISTO

Näytteenottolaitteistoon kuuluvat Tenax TA -sorbenttiputket, TC-20 Tube Conditioner -laitteisto putkien puhdistamiseen, SKC 224-51TX -näytepumppu sekä Agilentin Flow Tracker 2000 -virtausmittari. Analyysilaitteistoon kuuluvat näytteesyöttöyksikkö, termodesorptioyksikkö, kaasukromatografi sekä massaselektiivinen detektori.

3.1 Tenax TA -sorbenttiputket

Tenax TA on kehitetty erityisesti adsorboimaan haihtuvia ja puolihaihtuvia orgaanisia yhdisteitä ilmasta sekä kiinteiden ja nestemäisten näytematriiseista päästöistä. Se on huokoinen polymeerihartsia, joka pohjautuu 2,6-difenylioksidiin. Tenax TA on syrjäyttänyt aiemmin käytetyn Tenax-GC-sorbentin, koska se sisältää vain vähän epäpuhtauksia. Tenax TA on myös vähävuotoisempi materiaali. Tenax TA:lla on matala affiniteetti veden suhteen, joten se soveltuu VOC:ien mittaamiseen myös vedestä sekä muista vesipitoisista näytteistä. (Tenax® TA Adsorbent Resin Physical Properties.)

3.2 Tube Conditioner -laitteisto

Tube Conditioner -laitteistolla säästetään aikaa sekä kaasukustannuksia putkien puhdistamisessa. Laitteisto käyttää halvempaa tyyppiä termodesorptiolaitteiston käyttämän heliumin sijasta. Laitteiston avulla voidaan puhdistaa maksimissaan 20 sorbenttiputkea samassa ajassa kuin yhden putken puhdistamiseen menisi termodesorptiolaitteiston ohjelmalla. Tube Conditioner -laitteistossa on tehokas hiilisuodatin, joka estää laboratorioilman kontaminaation. (The TC-20 Tube Conditioner & Dry Purge Rig.)

Putkien puhdistamiseen tarvitaan korkeaa lämpötilaa. Lämpötila voidaan asettaa jopa 400 °C:seen. Aika voidaan asettaa 99 tuntiin ja 59 minuuttiin. Putket tulee asettaa laitteistoon urapuoli edellä. Tube Conditioner-laitteistoa

voidaan käyttää myös sorbenttiputkien kuivapuhdistamiseen. (The TC-20 Tube Conditioner & Dry Purge Rig.)

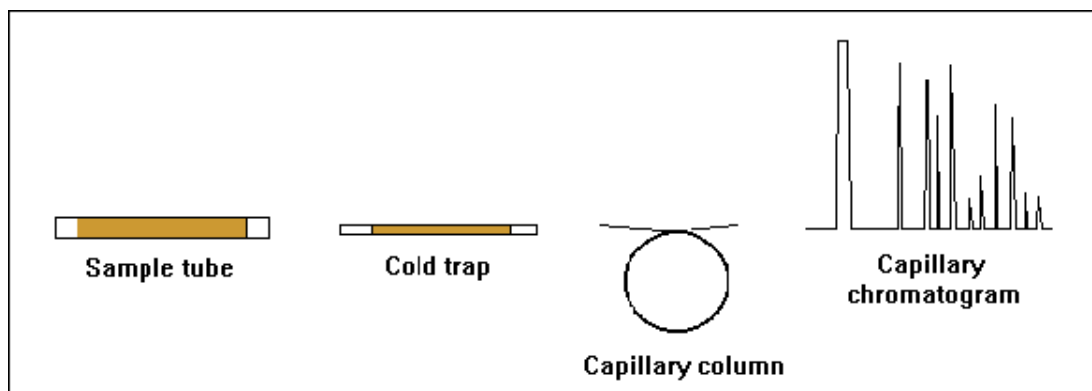
Sorbenttiputket täytyy puhdistaa, jos ne ovat kontaminoituneet tai ne pakataan uudella sorbentilla tai niitä on varastoitu yli kaksi vuorokautta ilman varastointikorkkeja. Sorbenttiputket vaativat puhdistuksen myös määritettäessä erittäin pieniä pitoisuuksia. (The TC-20 Tube Conditioner & Dry Purge Rig.)

3.3 Termodesorptiolaitteisto

Termodesorptio tarjoaa herkän vaihtoehdon analysoitaessa pienien pitoisuuksien orgaanisia yhdisteitä. Jotta kohdeyhdisteet saadaan eroteltua höyryvirtaukseen, näytteitä kuumennetaan inertissä kaasuvirrassa. Tämä tapahtuu dynaamisen kaasu-uuttoprosessin kautta. (About Thermal Desorption.)

Termodesorptiolaitteita on olemassa yksi- ja kaksivaiheisia. Yksivaiheinen termodesorptio on tyypillisillä alle yhden gramman näytteillä huono vaihtoehto, sillä eluointilavuus kasvaa suureksi. Tämä johtaa analyysin epätarkkuuteen. Useimmat termodesorptiolaitteistot ovat tästä johtuen kaksivaiheisia. Ne sisältävät erillisen tekniikan analyttien konsentroimiseen. Näytteet saavat näin ollen analysaattorille pienimmässä mahdollisessa höyrytilavuudessa. (About Thermal Desorption.)

Kylmäloukkumeکانismi on ehdottomasti käytetyin kaksivaiheinen termodesorptiotekniikka. Analyytti ohjataan kylmäloukkuun, josta se kuumennetaan nopeasti. Analyytistä desorboituu 99 % parin ensimmäisen sekunnin aikana. Menetelmä on niin herkkä, että sillä voidaan kvantitatiivisesti määrittää jopa erittäin helposti haihtuvaa etaania. Menetelmä mahdollistaa erittäin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden analysoinnin ohella myös puolihaihtuvien orgaanisten yhdisteiden analysoinnin. Kuvassa 1 on esitetty kaksivaiheinen termodesorptio käyttämällä kylmäloukkumeکانismia. (About Thermal Desorption.)



KUVA 1. Kylmäloukkumekanismi (About Thermal Desorption)

3.4 Kromatografia

Kromatografia soveltuu haihtuvien ja termisesti stabiilien yhdisteiden erottamiseen. Kromatografisessa menetelmässä näyte jakautuu komponenteikseen analyysin aikana. Analyytit voidaan näin ollen tunnistaa ja niiden pitoisuudet voidaan määrittää. (Riekkola – Hyötyläinen 2002, 71; Jaarinen – Niiranen 1995, 140.)

3.4.1 Yleistä kromatografiasta

Kromatografiassa yhdisteiden erottuminen perustuu tasapainoihin. Jakaantuminen eli partitio tapahtuu kromatografiakolonnissa tai -levyllä, jossa on kaksi faasia, stationäärifaasi ja liikkuva faasi. Nämä ovat toisiinsa liukenevattomia, ja ne ovat vuorovaikutuksessa toistensa kanssa. Näytemolekyylit tarttuvat jatkuvasti stationäärifaasiin ja irtoavat siitä liikkuvaan faasiin. Yhdisteet etenevät, kun ne ovat liikkuvassa faasissa. Nopeasti etenevät yhdisteet tarttuvat vain harvoin stationäärifaasiin ja ovat suurimman osan ajasta liikkuvassa faasissa. Eri yhdisteillä on erilainen tasapaino faasien välillä, ne kulkevat eri nopeuksilla ja voidaan näin ollen erottaa toisistaan. (Jaarinen – Niiranen 1995, 167.)

Erotusmenetelmät voidaan jakaa kahteen luokkaan: preparatiiviseen ja analyttiseen. Analyysimenetelmässä tärkeimmät parametrit ovat menetelmän herkkyys, selektiivisyys, nopeus sekä yksinkertaisuus. (Riekkola – Hyötyläinen 2002, 4.)

3.4.2 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia sopii hajoamatta höyrystyvien yhdisteiden analytiikkaan. Kaasukromatografissa liikkuvana faasina on kaasu ja stationäärifaasina neste. Kyseessä on jakautumis- eli partitiokromatografia, sillä erottuminen perustuu eri yhdisteiden erilaisiin höyrinpaineisiin sekä liukoisuuksiin stationääri-faasiin. (Jaarinen – Niiranen 1995, 183.)

Yhdisteiden erottuminen määräytyy analyytin ja stationäärifaasin välisten kontaktien määrästä ja tiheydestä. Yhdisteet, jotka höyrystyvät helpommin, kulkevat nopeammin kolonnissa, joten yhdisteet eluoituvat usein kiehumispistejärjestyksessä. (Jaarinen – Niiranen 1995, 183; Riekkola – Hyötyläinen 2002, 71–72.)

Liikkuvaa faasia kutsutaan kantajakaasuksi. Kantajakaasu siirtää näytteen injektorista kolonniin ja kuljettaa sen detektorille. Helium on yleisimmin käytetty kantajakaasu, mutta kaasuna voidaan käyttää myös typpeä tai vetyä. Kaasujen on oltava inerttejä näytteen ja stationäärifaasin suhteen ja sen puhautauden tulisi olla vähintään 99,995 %. (Jaarinen – Niiranen 1995, 183–184; Riekkola – Hyötyläinen 2002, 73.)

3.5 Massaselektiivinen detektori

Massaspektrometriassa tutkittava yhdiste ionisoidaan, muodostuneet ionit erotellaan ja detektoidaan niiden massa/varaus-suhteen mukaisesti. Massaspektristä nähdään ionien moolimassat. Syntyvien ionien määrä on suoraan verrannollinen yhdisteen pitoisuuteen näytteessä. (Riekkola – Hyötyläinen 2002, 38.)

Yleensä massaspektrometri on liitetty kromatografiin, jolloin kromatografinen analyysi sekä yhdisteiden erottelu tukevat massa-analyysiä. Yhdistämällä massaspektrometri kaasukromatografiin analyysilaitteiston ja massaspektrometrin liitännä toimii näytteesyöttösysteminä. (Jaarinen – Niiranen 1995, 122; Riekkola – Hyötyläinen 2002, 39.)

4 KVANTITATIIVINEN ANALYYSI

4.1 Kemiallinen analyysi

Kemiallisella analyysillä tarkoitetaan tutkittavan aineen koostumuksen määrittämistä. Kemiallinen analyysi voidaan jakaa kahteen ryhmään, kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen analyysiin. Kvalitatiivisella analyysillä selvitetään ainoastaan, mitä aineosia tutkittava näyte tai yhdiste sisältää. Kvantitatiivinen analyysi määrittää tutkittavan näytteen eri ainesosien konsentraatiot sekä prosentuaaliset koostumukset. (Analyysimenetelmät 1. Johdanto.)

4.2 Kvantitatiivisen analyysin suoritus

Luotettavuutta sekä analyysin nopeutta pidetään tärkeänä kvantitatiivista analyysia suoritettaessa. Myös analyysin oikeellisuuteen tulee kiinnittää erityistä huomiota. (Kvantitatiivinen analyysi.)

Analyysisuunnitelma tehdään aina ennen varsinaisen analyysin suorittamista. Suunnitelmassa tulee ottaa huomioon esimerkiksi, mitä analyysimenetelmää käytetään, suoritetaanko kvantitointi piikin pinta-alan vai korkeuden mukaan sekä käytetäänkö sisäisen vai ulkoisen standardin menetelmää. Analyysimenetelmä tulee valita niin, että tutkittavasta yhdisteestä saatava signaali edustaa mahdollisimman hyvin vain ja ainoastaan tutkittavaa yhdistettä. (Kvantitatiivinen analyysi.)

Kromatografisessa menetelmässä signaali tunnistetaan retentioajan tai suhteellisen retentioajan perusteella. Saatu signaali yleensä suodatetaan, minkä tavoitteena on poistaa kromatogrammista esiintyvä sähköisistä ilmiöistä tai detektorista johtuva kohina. Suodatuksen avulla piikki on helpompi detektoida ja sen pinta-ala on helpompi määrittää. (Kvantitatiivinen analyysi.)

Piikin integroinnissa on tärkeää määrittää piikin alkupiste, loppupiste sekä sen huippu eli korkein kohta. Kun piikin alku- ja loppupiste on havaittu, voidaan sen ala määrittää. Piikin huippua käytetään, mikäli kvantitointi tehdään

piikin korkeuden mukaan. Automaattisella integroinnilla on omat rajoituksensa esimerkiksi silloin, jos piikit ovat sulautuneet yhteen tai se on hyvin monimutkainen. Hyvien kvantitatiivisten tulosten saamiseksi on yritettävä saada halutut yhdisteet eroamaan pohjaviivalle. (Kvantitatiivinen analyysi.)

Kun kvantitointi suoritetaan ulkoisen standardimenetelmän avulla, standardeja valmistetaan tavallisesti viisi tai enemmän, jotta mittausalue saadaan mahdollisimman hyvin katettua. Kun standardit on ajettu, haluttujen yhdisteiden signaalit tunnistetaan ja pinta-alat tai korkeudet mitataan. Tulosten perusteella tehdään kalibrointisuora signaalin intensiteetin ja pitoisuuden funktiona. Kalibrointisuoran sisältämän informaation perusteella voidaan laskea näytteiden pitoisuudet. (Kvantitatiivinen analyysi.)

5 MENETELMÄN VALIDOINTI

Validointi tarkoittaa menetelmän kelvollisuuden toteamista. Sen avulla osoitetaan, että analyysimenetelmä soveltuu tiettyyn käyttötarkoitukseen sekä menetelmän pätevyys käytetyissä olosuhteissa. (Jaarinen – Niiranen 1995, 11; Välimäki 2007, 65.)

Validointia ei ole aina mahdollista suorittaa täydellisesti, mutta se on pyrittävä tekemään mahdollisimman kattavasti. Tämä voi johtua muun muassa menetelmän luonteesta tai varmennettujen referenssimateriaalien puutteesta.. Kattavasti tehty validointi osoittaa, että menetelmän suorituskykyyn liittyvät ominaisuudet, kuten toteamisraja, tarkkuus ja mittausepävarmuus täyttävät tulosten käyttöön liittyvät vaatimukset. Validointiin liittyvät tulokset tulisi kirjata niin, että niiden perusteella voidaan kertoa, soveltuuko menetelmä käyttötarkoitukseensa. (Välimäki 2007, 65.)

5.1 Validoinnin parametrit

5.1.1 Selektiivisyys ja spesifisyys

Menetelmän selektiivisyydellä kuvataan, kuinka hyvin menetelmällä pystytään erottamaan tietyn analyytin antama vaste muista vasteista. Menetelmä on spesifinen, jos saatava signaali on peräisin pelkästään tutkittavasta analyytistä. Täysin selektiivisellä analyysimenetelmällä tietty analyytti pystytään spesifisesti määrittämään muiden yhdisteiden joukosta. (Jaarinen – Niiranen 2005, 11; Välimäki 2007, 91.)

Systemaattinen virhe aiheutuu selektiivisyyden puutteesta. Häiritsevän tekijän vaikutusta voidaan yrittää korjata laskennallisesti tai laiteteknisin keinoin. Erilaisilla analyysimenetelmillä on omat ongelmansa selektiivisyyden ja spesifisyyden suhteen, esimerkiksi kromatografiassa yhdisteiden piikit saattavat eluoitua päällekkäin tai ne ovat huonosti erotettavissa. Selektiivisyyskokeilla voidaan varmistaa, että menetelmällä mitataan ainoastaan tiettyä analyyttiä.

Selektiivisyyskokeet liittyvät läheisesti menetelmän tarkkuuden määrittämiseen. (Välimäki 2007, 91–95.)

5.1.2 Toteamis- ja määritysraja

Pienintä menetelmällä havaittavaa pitoisuutta kutsutaan toteamisrajaksi. Se voidaan määrittää rinnakkaisten nollanäytteiden avulla laskemalla tuloksista niiden keskihajonta. Toteamisrajan tulisi erota merkitsevästi nollanäytteen pitoisuudesta. Yleensä se on kolme kertaa nollanäytteiden keskihajonnan suuruinen. Kaavassa 1 on esitetty toteamisrajan määrittäminen nollanäytteiden tulosten perusteella. (Jaarinen – Niiranen 2005, 13; Välimäki 2007, 101.)

$$LOD = \mu_B + 3s_0$$

KAAVA 1

LOD = Toteamisraja (Limit Of Detection)

μ_B = nollanäytteen tulosten keskiarvo

s_0 = nollanäytteiden keskihajonta

Määritysrajalla tarkoitetaan analyytin pienintä pitoisuutta, joka voidaan hyväksyttävällä tarkkuudella määrittää. Kaavassa 2 on esitetty määritysrajan määrittäminen nollanäytteiden tulosten avulla. (Välimäki 2007, 101.)

$$LOQ = \mu_B + 10s_0$$

KAAVA 2

LOQ = Määritysraja (Limit Of Quantitation)

μ_B = nollanäytteen tulosten keskiarvo

s_0 = nollanäytteiden keskihajonta

5.1.3 Lineaarisuus ja mittausalue

Lineaarisella mittausalueella kalibrointikäyrän kaartumista ei vielä havaita. Se voidaan määrittää mittaamalla pitoisuudeltaan erilaisia standardeja laajalla alueella. Tuloksia käytetään regressiosuoran tekemiseen pienimmän neliösumman menetelmällä. (Välimäki 2007, 103.)

Mittausalue on pitoisuusalue, jolla tulokset ovat hyväksyttäviä tarkkuuden ja toistotarkkuuden suhteen. Kvantitatiivisessa analysoinnissa mittausalue saattaa olla lineaarisen alueen ulkopuolella. Tällaisessa tapauksessa käyrän kaartuminen tulee määrittää luotettavasti. (Välimäki 2007, 105.)

5.1.4 Toistotarkkuus ja toistettavuus

Menetelmän toistotarkkuus ilmoitetaan yleensä suhteellisena keskihajontana ja sen arvo yleensä riippuu pitoisuudesta. Menetelmän toistotarkkuudella voidaan ilmaista keskenään riippumattomien tulosten vastaavuus. Validoinnissa konsentraattoriippuvuus on määritettävä ja dokumentoitava. (Välimäki 2007, 106.)

Menetelmän toistettavuudessa mittaukset on tehty toistettavissa olosuhteissa. Tämä tarkoittaa, että mittaukset on tehnyt sama henkilö, ne on tehty samassa laboratorioissa, samalla menetelmällä ja samasta materiaalista lyhyen aikavälin sisällä. (Välimäki 2007, 106.)

5.1.5 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuuden ilmoittaminen on tärkeää, sillä sitä tarvitaan esimerkiksi, kun verrataan eri menetelmiä keskenään, arvioidaan tulosten luotettavuutta tai verrataan tuloksia raja-arvoihin. Mittausepävarmuus ilmoittaa rajat, joiden sisällä todellinen arvo voidaan tietyllä todennäköisyydellä katsoa olevan. Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleensä suhteellisena keskihajontana. Laajennettu mittausepävarmuus ilmoitetaan suhteellisen keskihajonnan laskennallisena kerrannaisena. (Välimäki 2007, 118.)

Mittausepävarmuus voidaan määrittää systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen avulla. Validoinnissa tehtävistä täsmällisyyskokeista saadaan selville satunnaisvirheen estimaatti. Systemaattisen virheen estimaatti voidaan saada selville esimerkiksi saantokokeiden tulosten perusteella. Kaavassa 3 on esitetty mittausepävarmuuden laskeminen systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen estimaatin avulla. (Välimäki 2007, 121.)

$$u = \sqrt{(S_{err})^2 + (R_{err})^2}$$

KAAVA 3

u = mittausepävarmuus

S_{err} = Systemaattisen virheen estimaatti

R_{err} = Satunnaisvirheen estimaatti

6 KOKEELLINEN OSA

6.1 Työn tarkoitus

Työn tarkoituksena oli selvittää, voidaanko menetelmällä kvantitatiivisesti määrittää pieniä tolueenipitoisuuksia. Menetelmä kalibroitiin tolueenistandardien avulla. Menetelmälle määritettiin toteamis- ja määrittäysrajat, joiden perusteella tehtiin erilaisia mittaussarjoja. Mittaussarjat olivat pitoisuudeltaan 1–10 ng tolueenia/näyte. Tulosten perusteella menetelmälle tehtiin osittainen validointi.

6.2 Standardien teko

Kalibrointia varten tolueenista valmistettiin kantaliuos, jonka pitoisuus oli 5 g tolueenia/10 ml. Liuottimena käytettiin metanolia. Taulukossa 3 on esitetty standardiliuosten pitoisuudet sekä laimennossuhteet. Sorbenttiputkiin pipetoitiin tavallisesti 1–5 µl standardia, joten pipetoimalla eri määriä eri standardiliuoksia saatiin muodostettua kattava standardisarja.

TAULUKKO 3. Standardiliuosten pitoisuudet ja laimennossuhteet

Liuksen pitoisuus (ng/µl)	Laimennossuhde	Standardiliuksen pitoisuus (ng/µl)
500 000	1:100	5000
5000	1:10	500
500	1:10	50
50	1:5	10
50	1:10	5
10	1:10	1

Pipetoimalla kahdeksaan eri putkeen 1–4 µl kahta eri standardiliuosta, saatiin valmistettua standardit, joiden tolueenimäärät on kuvattu taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Standardiliuosten pitoisuudet, pipetointitilavuudet ja tolueenin määrät standardeissa

Standardiliuoksen pitoisuus ng/ μ l	Pipetoitu määrä μ l	Standardin määrä ng
10	1	10
10	2	20
10	3	30
10	4	40
50	1	50
50	2	100
50	3	150
50	4	200

6.3 Pumppunäytteenotto

Jotta tolueeni tarttuisi adsorbenttiin, on sorbenttiputken läpi kuljettava ilmavirtaus. Työssä näytteen syöttö adsorbentille tapahtui pumpun avulla. Pumppuna käytettiin SKC:n 224-51TX Air Sampling Pump -ilmanäytepumppua. Pumpun kalibrointiin käytettiin Agilent FlowTracker 2000 -virtausmittaria.

Ennen näytteesyöttöä pumppu kalibroitiin virtausmittarin avulla. Pumpun päähän oli kiinnitetty letku, johon kiinnitettiin kalibrointia varten käytöstä poistettu sorbenttiputki. Sorbenttiputken toiseen päähän kiinnitettiin virtausmittari. Pumppu säädettiin säätöruuvista halutulle virtausnopeudelle. Kalibrointi suoritettiin aina ennen uuden sarjan aloittamista.

Kun pumppu saatiin kalibroitua nopeudelle 100 ml/min, aloitettiin näyteputkien teko. Pumpun letku asetettiin tiiviisti sorbenttiputken päähän niin, että urapuoli jäi vapaaksi. Putki asetettiin telineeseen pipetoinnin helpottamiseksi. Pumppu käynnistettiin ja sen annettiin imeä ensin ilmaa 30 sekunnin ajan, jonka jälkeen pipetoitiin haluttu tilavuus sorbenttiputken adsorbentille. Välittömästi pipetoinnin jälkeen käynnistettiin sekuntikello ja putken läpi imettiin ilmaa kolmen minuutin ajan. Näytetilavuudeksi tuli näin ollen 0,350 litraa.

Tämän jälkeen sorbenttiputki irroitettiin pumpulta, siihen vaihdettiin ajokorkit ja se asetettiin näytekalkkaan analysointia varten.

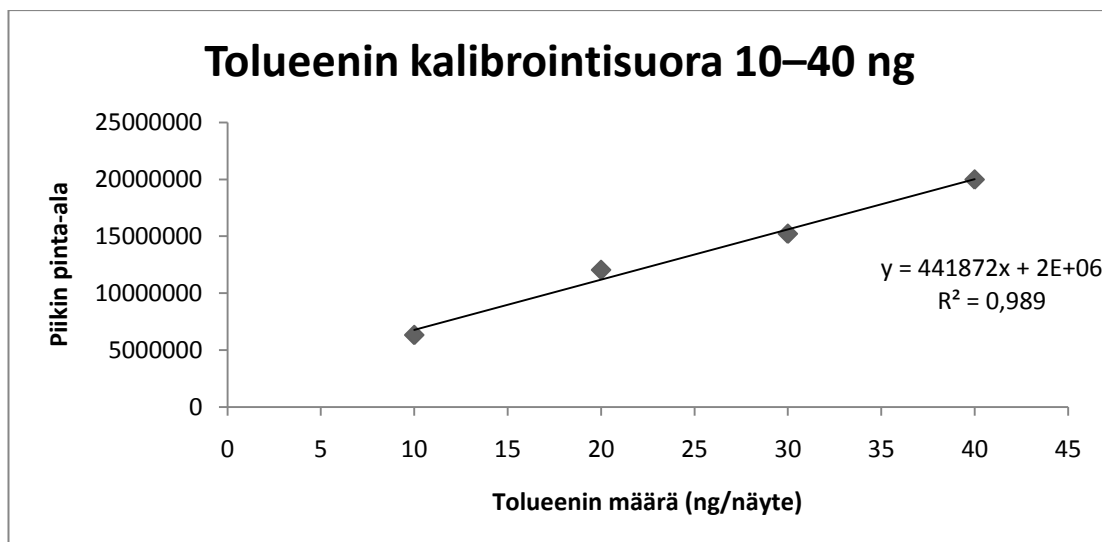
6.4 Menetelmän kalibrointi

Menetelmä kalibroitettiin tolueenilla. Tolueenille tehtiin kaksi kalibrointisuoraa, välille 10–40 ng sekä välille 50–200 ng. Erittäin pienille, eli alle 10 ng:n tolueenipitoisuuksille ei saatu useista yrityksistä huolimatta määritettyä kalibrointisuoraa. Tämä johtui tulosten varsin suuresta hajonnasta. Taulukossa 5 on esitetty saadut mittaustulokset sekä laskettu tolueenin määrä standardeissa käyttämällä kalibrointisuorien kaavoja.

TAULUKKO 5. Standardien mittaustulokset sekä lasketut tolueenipitoisuudet

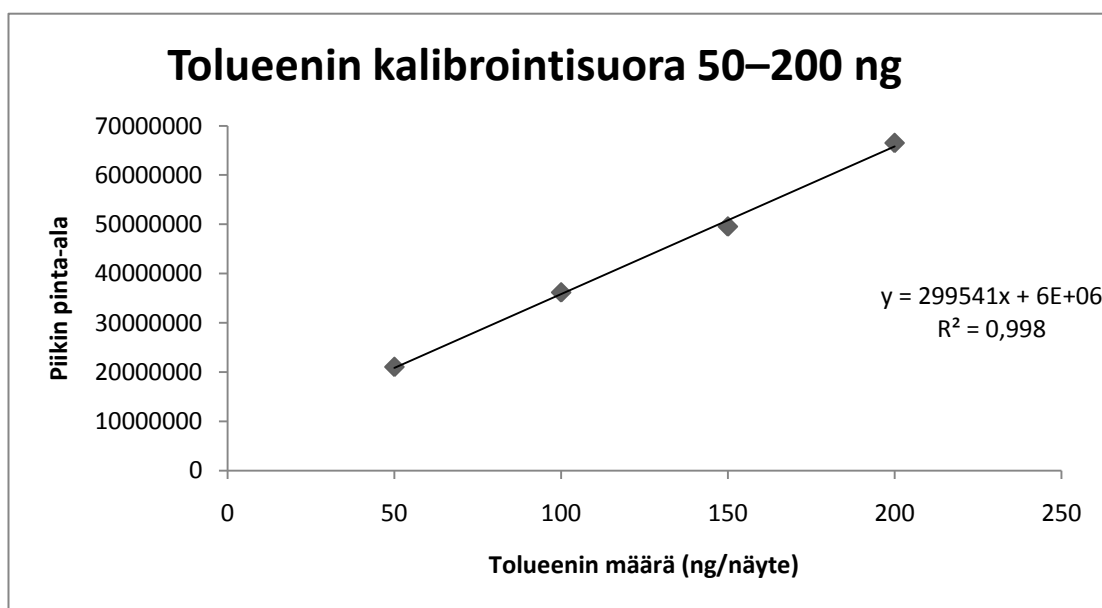
Tolueenin määrä (ng)	Piikin pinta-ala	Laskettu tolueenin määrä (ng)
10	6321440	9,8
20	12043934	22,7
30	15222395	29,9
40	19991033	40,7
50	21053264	50,3
100	36176154	100,7
150	49548158	145,4
200	66519452	202,0

Kuvassa 2 on esitetty tolueenin kalibrointisuora pitoisuusalueelle 10–40 ng.



KUVA 2. Tolueenin kalibrointisuora pitoisuusalueelle 10 – 40 ng

Kuvassa 3 on esitetty tolueenin kalibrointisuora pitoisuusalueella 50–200 ng.



KUVA 3. Tolueenin kalibrointisuora pitoisuusalueelle 50–200 ng

6.5 Validointi

Menetelmä voitiin validoida vain osittain. Tämä johtui siitä, että lähes kaikki mitatut näytesarjat olivat tolueenipitoisuudeltaan lähellä toteamisrajaa sekä usein alle määrittäysrajan. Toistettavia tuloksia saatiin vain kahdesta eri päivinä tehdyistä sarjasta, joissa tutkittiin menetelmän toistettavuutta. Työssä pyrittiin menetelmän täydellisen validoinnin sijasta tutkimaan, voidaanko mene-

telmällä kvantitatiivisesti määrittämään lähellä toteamisrajaa olevien näytteiden tolueenipitoisuutta.

6.5.1 Selektiivisyys ja spesifisyys

Menetelmän selektiivisyys ja spesifisyys voidaan todeta massaspektrometrin antaman vasteen sekä retentioajan perusteella. Tolueenilla on spesifinen massaspekttri, joten se voidaan luotettavasti tunnistaa GC-MS-laitteistolla.

6.5.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Menetelmän toteamis- ja määrittäysrajat määritettiin tolueenille. Nämä saatiin nollaputkien toistokokeen perusteella, jotka ajettiin toistotarkkuuskokeen yhteydessä. Nollanäytteille mitattu tolueenin piikin pinta-ala sijoitettiin pienemmän pitoisuusalueen (10–40 ng tolueenia/näyte) kalibroitisuoran kaavaan, josta saatiin selville nollanäytteiden tolueenipitoisuudet.

Tolueenin toteamis- ja määrittäysrajat saatiin laskemalla nollanäytteiden tolueenipitoisuuksien keskiarvo ja hajonta. Toteamisraja saatiin lisäämällä keskiarvoon hajonta kerrottuna kolmella ja määrittäysraja saatiin lisäämällä keskiarvoon hajonta kerrottuna viidellä. Tolueenin toteamis- ja määrittäysrajat on esitetty taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Tolueenin toteamis- ja määrittäysrajat

Yhdiste	Toteamisraja (ng/näyte)	Määrittäysraja (ng/näyte)
Tolueeni	8,1	10,6

6.5.3 Mittausalue ja mittausalueen lineaarisuus

Mittausalue määritettiin sen mukaan, millä alueella tulokset voitiin todeta luotettaviksi. Koska työssä ei pyritty mittaamaan suuria tolueenipitoisuuksia (yli 200 ng tolueenia/näyte), mittausalueen ylärajaa ei määritetty lainkaan. Työssä yritettiin selvittää myös, käyttäytyykö tolueeni lineaarisesti, kun näytteen tolueenipitoisuus on toteamis- ja määrittäysrajan alapuolella. Mittausalueen lineaarisuus määritettiin kalibroitisuorien avulla.

Tolueeni käyttäytyi lineaarisesti pitoisuusalueella 50–200 ng/näyte sekä alueella 10–40 ng/näyte (kuvat 2 ja 3). Alle 10 ng:n, eli alle määritysrajan tolueenipitoisuuksilla ei saatu enää toistettavia tuloksia. Määritysrajan alapuolella olevien näytteiden hajonta oli niin suuri, ettei niitä voitu todeta luotettaviksi. Menetelmän mittausalueen alarajaksi todettiin näin ollen 10 ng/näyte.

6.5.4 Toistettavuus

Työssä tarkkailtiin sarjojen sisäistä sekä sarjojen välistä toistettavuutta. Toistokokeeseen valmistettiin kahtena eri päivänä näytesarjat, jotka mitattiin eri päivinä. Näytesarjaan kuului neljä nollaputkea ja neljä putkea, joihin pipetoi-
tiin tolueenia niin, että tolueenin pitoisuudeksi näytteessä saatiin 10 ng. Toistokokeesta laskettiin keskiarvo, hajonnat ryhmissä sekä luokkien välissä, kokonaishajonta ja suhteellinen kokonaishajonta. Tulosten analysoinnissa käytettiin apuna yksisuuntaista varianssianalyysiä eli ANOVA:a. Tarkemmat tulokset ja laskut on esitetty liitteessä 1.

6.5.5 Mittausepävarmuus

Menetelmän mittausepävarmuutta ei voitu laskea, koska saantokokeista ei saatu luotettavia tuloksia. Mittausepävarmuus olisi voitu määrittää myös varmennettujen referenssimateriaalien avulla, mutta näitä ei ollut saatavilla.

7 YHTEENVETO

7.1 Tulokset

Tolueenin toteamis- ja määritysrajat laskettiin nollanäytteiden toistokokeen tulosten perusteella. Toteamisrajaksi saatiin 8,1 ng tolueenia/näyte ja määritysrajaksi 10,6 ng tolueenia/näyte.

Tolueeni käyttäytyi lineaarisesti käytetyllä mittausalueella. Mittausaleen alarajaksi todettiin 10 ng/näyte. Tätä pienempiä pitoisuuksia ei voitu luotettavasti eikä toistettavasti määrittää.

Tolueenin toistettavuus lähellä määritysrajaa oli melko hyvä (noin 11 %). Toistettavuutta lähellä toteamisrajaa ei voitu laskea tulosten suuren hajonnan vuoksi.

Mittausepävarmuutta ei tulosten perusteella voitu määrittää. Mittausepävarmuuden määrittämisessä tehtyjen saantokokeiden tulokset olivat epäluotettavia ja niiden hajonnat olivat erittäin suuret. Myöskään kaupallisia referenssimateriaaleja ei ollut saatavilla.

7.2 Pohdinta

Menetelmä vaatii vielä paljon kehittämistä. Tulosten suuri hajonta pienillä pitoisuuksilla voidaan selittää osin sillä, että huoneen tolueenipitoisuudet vaihtelivat näytteissä suuresti päivien välillä. Tämä saattaa johtua esimerkiksi siivouksessa käytettyjen puhdistusaineiden tolueenijäämistä huoneilmassa. Jatkossa menetelmää voitaisiin testata ottamalla näytteet vetokaapissa.

Näytteenoton osalta menetelmää voitaisiin parantaa saattamalla näyte aerosolimuotoon, jolloin näyte adsorboituisi sorbenttiputken adsorbenttiin kaasufaasissa. Käytetty Tenax TA -sorbentti saattaa vaatia myös isomman näytetilavuuden. Tätä voisi parantaa säätämällä pumppua isommalle,

esimerkiksi 200 ml/min, käytetyn 100 ml/min sijasta. Näytteenottoaikaa voisi pidentää esimerkiksi 10 minuuttiin.

Sorbenttiputket tulisi puhdistaa joka kerta ennen uuden näytesarjan aloittamista. Tässä työssä putket puhdistettiin vain, jos niitä oli varastoitu yli viikon ajan. Putkien päivittäisellä puhdistamisella voitaisiin välttyä esimerkiksi siltä, että joissain näytesarjoissa nollanäytteiden tolueenipitoisuudet olivat jopa kolminkertaisia normaaliin verrattuna.

Mikäli validointi halutaan jatkossa suorittaa laajemmin, tarvitaan kaupallisia referenssimateriaaleja. Näiden avulla voitaisiin määrittää muun muassa mitausepävarmuus sekä menetelmän tarkkuus.

LÄHTEET

About Thermal Desorption. Saatavissa:

<URL:<http://www.markes.com/Technical-Zone/About-Thermal-Desorption.aspx>> Hakupäivä 27.9.2010.

Alailmakehän otsoni. Saatavissa:

<URL:http://fi.wikipedia.org/wiki/Alailmakeh%C3%A4n_otsoni> Hakupäivä 16.10.2010.

Analyysimenetelmät 1. Johdanto. Saatavissa:

<URL:http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_1_johdanto.html> Hakupäivä 12.10.2010.

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöt ilmaan. Saatavissa:

<URL:<http://report.chemind.fi/haihtuvatorgaanisetyhdisteet>>. Hakupäivä 10.4.2010.

Ilmatieteen laitoksen otsoniseuranta. Saatavissa:

<URL:<http://ilmatieteenlaitos.fi/ilmanlaatu/otsoniha.html>> Hakupäivä 23.10.2010.

Jaarinen, Soili – Niiranen, Jukka 1995. Laboratorion analyysitekniikat. 5., uudistettu painos. Helsinki: Edita Prima Oy.

Ketola Raimo, Kvantitatiivinen analyysi. Saatavissa:

<URL:<http://www.helsinki.fi/farmasia/pharmchemistry/opetus/analytiikanperusteet/Luento15.pdf>> Hakupäivä 12.10.2010.

Korpi, Anne 2001. Fungal Volatile Metabolites and Biological Responses to Fungal Exposure. Kuopio: Savon kopiokeskus.

Kostiainen, Risto – Nokelainen, Sirpa – Ahonen, Seppo 1994. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet huoneilmassa. Helsinki: Helsingin kaupungin ympäristökeskus.

M1-vaatimukset ja luokiteltujen tuotteiden käyttö. Saatavissa:

<URL:<http://www.rakennustieto.fi/index/rakennustieto/rakennusmateriaalienpaaostoluokitus/m1-vaatimuksetjalukiteltujentuotteidenkaytto.html>> Hakupäivä 23.10.2010.

Multi-tube conditioner and dry purge unit | TC-20. Saatavissa:

<URL:<http://www.markes.com/instrumentation/tc-20.aspx>> Hakupäivä 23.9.2010.

MVOC -mittaukset. Saatavissa:

<URL:<http://www.inspectorsec.fi/docs/MVOC-mittaukset.pdf>>. Hakupäivä 10.4.2010.

Otsoni ilmansaasteena. Saatavissa:

<URL:http://www.ilmanlaatu.fi/ilmansaasteet/tietosivut/otsoni_ilmansaasteena.php> Hakupäivä 23.10.2010.

Rakennusmateriaalien päästöluokitus. Saatavissa:

<URL:<http://www.rakennustieto.fi/index/rakennustieto/rakennusmateriaalienpaaostoluokitus.html>> Hakupäivä 23.10.2010.

Riekkola, Marja-Liisa – Hyötyläinen, Tuulia 2002. Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat. 2. painos. Helsinki: Yliopistopaino.

Rintala, Helena – Kalso, Seija – Kontsas, Helena – Vartiala, Timo 1997. Homeisten rakennusmateriaalien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (MVOC) ja homeitiöpäästöjen seuranta laboratorio-oloissa. Helsinki: Helsingin kaupungin ympäristökeskus.

Sisäilman hajut ja orgaaniset epäpuhtaudet. Saatavissa:

<URL:[http://www.ebm-](http://www.ebm-guidelines.com/dtk/shk/avaa?p_artikkeli=ttl00208#T1)

[guidelines.com/dtk/shk/avaa?p_artikkeli=ttl00208#T1](http://www.ebm-guidelines.com/dtk/shk/avaa?p_artikkeli=ttl00208#T1)> Hakupäivä 10.4.2010.

Sisäilmastoluokitus 2008. Saatavissa:

<URL:<http://www.sisailmayhdistys.fi/attachments/kehityshankkeet/sisailmast>

[oluokitus2008-esittely.pdf](http://www.sisailmayhdistys.fi/attachments/kehityshankkeet/sisailmast)> Hakupäivä 23.10.2010.

Sisäilmayhdistys ry. Saatavissa:

<URL:http://www.sisailmayhdistys.fi/portal/terveelliset_tilat/ongelmien_tutkiminen/muut_sisailmatutkimukset/kemialliset_tutkimukset/>

Hakupäivä

29.8.2010.

Tenax TA Breaktrough Volume Data. Saatavissa:

<URL:<http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>> Hakupäivä

29.8.2010

Tenax® TA Adsorbent Resin Physical Properties. Saatavissa:

<URL:<http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>> Hakupäivä

11.10.2010.

The TC-20 Tube Conditioner & Dry Purge Rig. Saatavissa:

<URL:<http://www.markes.com/downloads/downloaddocument.aspx?DownloadGUID=c7704575-4baa-11d7-9803-00500422c47a&PrevPage=brochures>>

Hakupäivä 23.9.2010.

VOC –selvitys Kokkolassa. Saatavissa:

<URL:<http://www3.kokkola.fi/tekninen/kaupunkiymparisto/ymparisto/VOC-selvitys%20Kokkolassa.pdf>>.

Hakupäivä 10.4.2010.

Välimäki, Ilkka 2007. Laboratorion laatutoiminta. 2. versio. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu.

TOLUEENIN TOISTOKOKEEN LASKUT JA TULOKSET LIITE 1

Sarja 1. (ng tolueenia/näyte)	Sarja 2. (ng tolueenia/näyte)
12,12	8,39
11,39	10,80
9,96	11,24
9,62	11,15

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

Ryhmät	Lukumäärä	Summa	Keskiarvo	Varianssi
Sarja 1	4	43,09	10,7725	1,39516
Sarja 2	4	41,58	10,395	1,8227

ANOVA

Vaihtelun lähde	NS	va	KN	F	P-arvo	F-kriittinen
Luokkien välissä	0,28501	1	0,28501	0,177144	0,68850	5,98738
Ryhmissä	9,65358	6	1,60893			
Yhteensä	9,93859	7				

Hajonta ryhmissä	1,27
Hajonta välissä	-0,58
Kokonaishajonta	1,13
Keskiarvo	10,58
Suht.kokonaishajonta-%	10,7