



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Janni Ryynälä

Ilmassa olevien PAH-yhdisteiden mittaaminen termodesorptio-kaasukromatografi- massaspektrometrilla

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

3.9.2019

Tekijä	Janni Ryyvälä
Otsikko	Ilmassa olevien PAH-yhdisteiden pitoisuuden mittaaminen termodesorptio-kaasukromatografi-massaspektrometrilla
Sivumäärä Aika	32 sivua + 1 liite 3.9.2019
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Ryhmäpäällikkö Heidi Hellén Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä (PAH) syntyy kaikesta orgaanisen materiaalin palamisesta. Ulkoilmaan niitä muodostuu asumisesta, teollisuudesta ja liikenteestä johtuvista syistä. Ilmassa olevista PAH-yhdisteistä ollaan kiinnostuneita, koska ne ovat ihmisen terveydelle haitallisia ja osa niistä on karsinogeeneja. [1, s. 72.]</p> <p>Tässä opinnäytetyössä kehitettiin menetelmää ulkoilman PAH-yhdisteiden mittaamiseen termodesorptio-kaasukromatografi-massaspektrometrilla. Termodesorptio on nykyisin käytössä olevaa menetelmää turvallisempi ja ympäristöystävällisempi tapa käsitellä näytteitä ja sillä saadaan tuloksia pienemmällä aikaresoluutiolla vuorokauden sijaan.</p> <p>Menetelmää testattiin 16 EPA:n (Yhdysvaltojen ympäristövirasto) priorisoimalla PAH-yhdisteellä. Testeillä haluttiin selvittää, miten tehokkaasti ja toistettavasti PAH yhdisteitä pystytään mittaamaan termodesorption avulla. Testeissä mitattiin muun muassa, kuinka hyvin PAH-yhdisteet desorboituvat termodesorpterin kylmäloukulta ja adsorbenttiputkista. Lisäksi tehtiin mittauksia eri inleteillä sekä verrattiin online-puolen ja adsorbenttiputkien mittaustuloksia.</p> <p>Tuloksista selvisi, että kaikki 16 tutkittua PAH-yhdistettä eivät desorboidu tällä menetelmällä. Desorptio ja tulokset heikkenivät yhdisteiden molekyylipainon kasvaessa; raskaimpia yhdisteitä ei saatu mitattua ollenkaan. Testatuista yhdisteistä kevyimmät desorboituivat kuitenkin hyvin, ja niille saatiin parempia tuloksia kuin raskaimmille yhdisteille. Jotta menetelmällä voisi mitata PAH-yhdisteitä ulkoilmasta, tulisi tehdä vielä lisätestauksia.</p>	
Avainsanat	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt, PAH, bentso(a)pyreeni, termodesorptio

Author Title	Janni Ryynälä Measuring the Ambient Air Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry
Number of Pages Date	32 pages + 1 appendix 3 September 2019
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Heidi Hellén, Head of group Jukka Niiranen, Senior Lecturer
<p>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are formed in all combustion of organic material. The presence of PAHs in ambient air is due to emissions from residential living, industry and traffic. PAHs cause health effects for humans and some of them are carcinogenic. [1, s. 72.]</p> <p>The aim of this thesis study was to develop a method for measuring PAHs from the ambient air with thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS). Thermal desorption is a safer and more environmentally-friendly sample processing method than solvent extraction. With this technique it is possible to measure concentrations from ambient air for one or two hours, instead of the current limit of one day.</p> <p>The method was tested with 16 EPA (United States Environmental Protection Agency) priority PAHs. The aim of the tests was to find out if the thermal desorption is a good method for PAHs. In this study, it was tested how well PAHs are desorbed from thermal desorber cold trap sorbent and from adsorbent tubes. Measurements were also made with different inlets and compared online and adsorbent tube results.</p> <p>The results show that not all of the 16 PAHs were desorbed by this method. Desorption and results decreased as the molecular weight of the compounds increased. The heaviest compounds were not measured at all. The lightest compounds were desorbed well and results were better than heavier compounds. In order for the method to be used to measure PAHs from the ambient air, more tests should be done.</p>	
Keywords	Polycyclic aromatic, hydrocarbon, PAHs, benzo(a)pyrene, thermal desorption

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Teoriaa	2
2.1	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt	2
2.1.1	Yleistä PAH-yhdisteistä	2
2.1.2	PAH-yhdisteet ulkoilmassa	3
2.2	Termodesorptio	4
2.3	Kaasukromatografia-massaspektrometria	6
3	Menetelmän kehitys ja mittaukset	7
3.1	Menetelmä ja mitattavat yhdisteet	8
3.2	Kalibrointiliuosten ja putkistandardien valmistus	9
3.3	Mittaukset	10
3.3.1	Yhdisteiden desorboituminen	10
3.3.2	Mittausepävarmuus ja toistettavuus	11
3.3.3	Toteamis- ja määrittäysrajat	11
3.3.4	Saantokokeet	11
3.3.5	Näytteiden keräys ulkoilmasta	12
4	Tulokset ja tulosten käsittely	13
4.1	Yhdisteiden desorboituminen	14
4.2	Kalibrointi	16
4.3	Toteamis- ja määrittäysrajat	18
4.4	Toistettavuus	19
4.5	Saantokokeet	20
4.6	Mittausepävarmuus	25
4.7	Ulkoilmamittaukset	30
5	Yhteenveto	31
	Lähteet	32
	Liite 1. Kalibrointiliuoksien ja putkistandardien pitoisuudet	

1 Johdanto

Opinnäytetyö on tehty Ilmatieteen laitoksella Ilmakehän koostumuksen tutkimuksen yksikössä, Ilmanlaatu-ryhmässä. Ilmatieteen laitos on sää-, meri- ja ilmastopalveluja tuottava palvelu- ja tutkimuslaitos. Palvelut perustuvat ilmakehä- ja meriaiheiseen tutkimukseen. Ilmakehän koostumus -yksikössä tutkitaan esimerkiksi ilman orgaanisia yhdisteitä ja kehitetään analyysimenetelmiä niiden mittaamiseen.

Työn tarkoituksena oli kehittää menetelmää ilman polysyklisen aromaattisten hiilivetyjen (PAH) jatkuvatoimiseen mittaamiseen termodesorpteri-kaasukromatografi-massaspektrometrilla (TD-GC-MS). Laboratoriossa on käytössä menetelmä, jossa ulkoilmasta kerätään hiukkasia teflonsuodattimille. Hiukkasista uutetaan PAH-yhdisteet dikloorimetaaniin ja analysoidaan GC-MS:llä. Menetelmä on työläs, ja tuloksena saadaan PAH-yhdisteiden pitoisuus vuorokaudessa.

Termodesorpterilla näytteen keräys tapahtuu pumpulla adsorbenttiputkiin tai jatkuvatoimisena laitteeseen liitetyllä AirServerillä. Tällä tekniikalla olisi mahdollista mitata PAH-yhdisteiden pitoisuuksia ilmassa jatkuvatoimisena, jopa tunnin aikaresoluutiolla ja saataisiin tietoa, kuinka korkeiksi PAH-yhdisteiden pitoisuudet voivat nousta eri vuorokauden aikoina.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on testata, kuinka menetelmä soveltuu PAH-yhdisteiden mittaamiseen ilmasta. Saatuja tuloksia voidaan hyödyntää tutkimuskäytössä, jossa ollaan kiinnostuneita juuri PAH-yhdisteiden pitoisuuksien vuorokausivaihtelusta. Jos menetelmä osoittautuu toimivaksi, sitä voisi myöhemmin kehittää lisää ja validoida myös rutiinimittauksia varten.

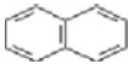
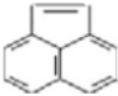
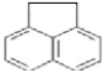


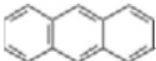
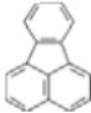
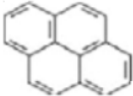
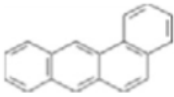
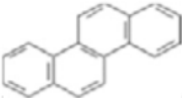
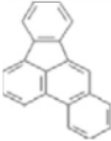
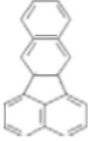

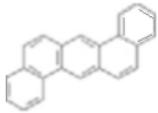
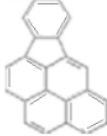
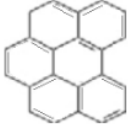
PAH-yhdisteet ovat karsinogeeneja, ja EU:n asettaman säädöksen mukaan niiden ilmapitoisuuksia on seurattava. Viime vuosina Helsingissä tehdyn tutkimuksen mukaan suurimmat ilmapitoisuudet bentso(a)pyreeniä (PAH-yhdisteiden merkkiaine) on mitattu pientaloalueilla, joissa puun polttoa käytetään talojen ja saunojen lämmittämiseen. Paikoin pitoisuudet ylittävät EU:n asettaman tavoitearvon 1 ng/m^3 . [2, s. 3475.]

2 Teoriaa

2.1 Polysykliset aromaattiset hiilivedyt

2.1.1 Yleistä PAH-yhdisteistä

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt eli PAH-yhdisteet ovat iso ryhmä orgaanisia yhdisteitä. Ne koostuvat kahdesta tai useammasta bentseenirenkaasta, jotka ovat liittyneet yhteen eritavoin. [1, s. 71.] Kuvassa 1 on rakennekaavat 16:sta EPA:n (Yhdysvaltojen ympäristövirasto) priorisoimasta yleisimmin tutkitusta PAH-yhdisteestä.

Naftaleeni 	Asenaftyleeni 	Asenafteeni 	Fluoreeni 
Fenantreeni 	Antraseeni 	Fluoranteeni 	Pyreeni 
Bentso(a)antraseeni 	Kryseeni 	Bentso(b)-fluoranteeni 	Bentso(k)-fluoranteeni 
Bentso(a)pyreeni 	Dibentso(ah)antraseeni 	Indeno(123-dc)pyreeni 	Bentso(ghi)-Peryleeni 

Kuva 1. Rakennekaavat EPA:n priorisoimista PAH-yhdisteistä

PAH-yhdisteet kestävät korkeita lämpötiloja ja ovat hyvin rasvaliukoisia. Niiden fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat molekyylipainon ja rakenteen mukaan. Bentseenirenkaiden määrän lisääntyessä yhdisteiden haihtuvuus ja vesiliukoisuus vähenevät. [1, s. 72.]

PAH-yhdisteet ovat laajalle levinneitä ympäristösaasteita. Niistä ollaan kiinnostuneita, koska ne ovat haitallisia ihmisen terveydelle ja osa niistä on syöpää aiheuttavia. Fysiikkaalis-kemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi ne liikkuvat hyvin ympäristössä aiheuttaen niiden leviämisen ilman, maaperän ja vesistöjen välillä. [1, s. 72.]

Ympäristöön PAH-yhdisteitä tulee kaikesta orgaanisen materiaalin palamisesta, sekä luonnollisia että ihmisten aiheuttamia lähteistä. Luonnollisia lähteitä ovat metsäpalot ja tulivuorten purkaukset. Ihmisestä johtuvia päästöjä aiheuttaa teollisuus, liikenne ja asuminen. [1, s. 72.]

Yksi merkittävimmistä PAH-yhdisteiden lähteistä Euroopan alueella on asuntojen puun poltto. Suomessakin on tutkittu, että bentso(a)pyreenin pitoisuudet ovat monta kertaa korkeampia pientaloalueilla, joissa puun polttoa käytetään lämmitykseen kuin katukuiluissa, joissa on paljon liikennettä. [2, s. 3476.]

Bentso(a)pyreeniä käytetään merkkiaineena PAH-yhdisteiden aiheuttamien terveysriskien arvioinnissa. Ei ole pystytty määrittämään kynnyksarvoa, jota pienempien pitoisuuksien tiedettäisiin olevan riskittömiä ihmisen terveydelle. Euroopan unioni edellyttää mittaamaan bentso(a)pyreenin pitoisuuksia ilmassa, ja sille on annettu tavoitearvo 1 ng/m^3 (vuosi keskiarvo). [3.]

2.1.2 PAH-yhdisteet ulkoilmassa

Helsingin seudulla tehdyissä mittauksissa bentso(a)pyreenin pitoisuudet ovat olleet $0,2\text{--}1,2 \text{ ng/m}^3$. Korkeimmat pitoisuudet on mitattu pientaloalueilla, joissa asuntoja tai saunoja lämmitetään puuta polttamalla. Matalampia pitoisuudet ovat olleet runsasliikenteisissä katukuiluissa. Monta kertaa matalampia pitoisuuksia taas on mitattu Pohjois-Suomessa Pallastunturilla $0,03 \text{ ng/m}^3$. [2, s. 3478.]

Monin paikoin ympäri maailman on raportoitu korkeampia PAH-yhdisteiden pitoisuuksia talvisin. Tähän vaikuttaa talojen lämmityksen tarpeen lisääntyminen. Lisäksi pitoisuuksiin ulkoilmassa vaikuttaa muun muassa ilman lämpötila ja tuulet. Korkeammissa lämpötiloissa ja auringon säteilyn vaikutuksesta yhdisteet reagoivat herkemmin muiden yhdisteiden kanssa ja ilmamassojen sekoittuessa pitoisuudet tasaantuvat. [4, s. 684–685.]

Ulkoilmassa PAH-yhdisteet ovat jakautuneet kaas- ja hiukkasfaaseihin. Kevyemmät PAH-yhdisteet (2–3 bentseenirengasta) ovat yleensä kaasufaasissa kun taas raskaamat yhdisteet (5–6 bentseenirengasta) ovat adsorboituneina ulkoilmassa oleviin hiukksiin. Keskikokoiset yhdisteet (4 bentseenirengasta) ovat useimmiten jakautuneet kaas- ja hiukkasfaasin välille. [4, 685–686.]

Kaasu-hiukkasjaukaumaan vaikuttaa yhdisteiden ominaisuudet kuten höyrynpaine sekä ympäristön olosuhteet esimerkiksi lämpötila ja ilmankosteus. Lämpötilan noustessa tasapaino muuttuu kaasufaasiin päin. [4, 685–686.] Esimerkiksi eräässä tutkimuksessa oli mitattu, että kokonaispitoisuudesta hiukkasfaasissa oli naftaleenista 2 %, pyreenistä 55 % ja benzo(a)pyreenistä 89 % [1, s. 75].

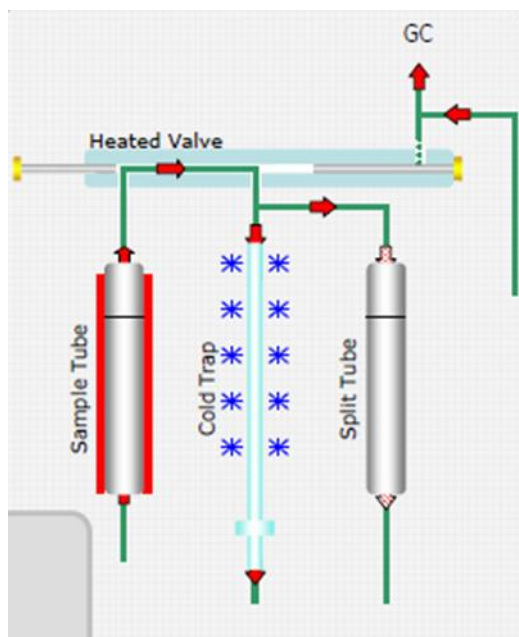
Kvantitatiivinen näytteenotto yhdisteistä on haastavaa, koska kaas- ja hiukkasnäytteiden ottoon on erilaiset tekniikat. Kaasumaisia ja helposti haihtuvia yhdisteitä kerätään kiinteälle sorbentille, kuten Tenax TA:lle. Hiukkasissa olevia PAH-yhdisteitä on kerätty teflon- tai lasikuitusuodattimille, joihin taas kaasumaiset yhdisteet eivät tartu. [5, s. 454–455.]

Yleinen tapa mitata sekä kaas- että hiukkasfaasissa on kerätä ensin hiukkaset suodattimelle ja sen jälkeen näyte kulkeutuu polyuretaanivaahdotyynyjen (PUF) läpi johon kaasumaiset yhdisteet pidäytyvät. Suodattimet ja PUF:it uutetaan orgaaniseen liuottimeen ennen analysointia. [5, s. 454–455.]

2.2 Termodesorptio

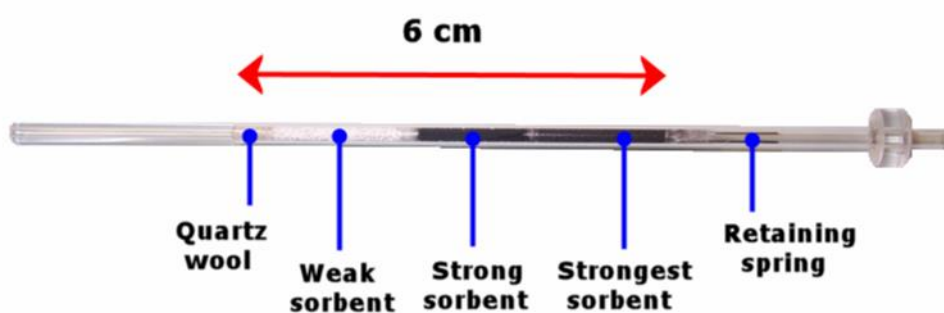
Termodesorptio on näytteesyöttötekniikka kaasukromatografille, jossa näyte kerätään kylmäloukun sorbentille. Nopeasti kuumentamalla siihen adsorboituneet yhdisteet vapautetaan kaasuvirtaukseen ja ne kulkeutuvat analysoitavaksi. Tekniikka sopii haihtuville ja puolihaihtuville orgaanisille yhdisteille. Yhdisteiden pitoisuus näytteessä voi olla pieni, sillä näyte konsentroituu sorbentille keräyksen aikana. [6.]

Kylmäloukun lämpötilaa voidaan säätää jopa -30 ja 400 °C:n välillä. Näytteen keräämisen aikana kylmäloukun lämpötila asetetaan riittävän matalaksi, että kaasuvirtauksen mukana kulkevat molekyylit adsorboituvat siihen (kuva 2). Lopuksi lämpötila nostetaan nopeasti korkeaksi, jolloin siihen tarttuneet yhdisteet haihtuvat. [7, s.4-10, 37.]



Kuva 2. Näyteputkea kuumennettaessa yhdisteet desorboituvat ja kulkeutuvat kylmäloukulle [7].

Sorbentin materiaalin valinta on oleellista analyysin onnistumisen kannalta. Sorbentin tulee olla sellainen, että yhdisteet adsorboituvat siihen, mutta toisaalta eivät liian tiukasti, jotta ne irtoavat kuumennettaessa (kuva 3). Yleisimmin käytetty sorbentti on huokoinen polymeeri Tenax TA, joka sopii suurikokoisten ja vähemmän haihtuvien molekyylien analysointiin. Pienemmille ja haihtuvimmille yhdisteille käytetään yleensä vahvempaa sorbenttia. [6.]



Kuva 3. Molekyylipainoltaan raskaimmat yhdisteet voivat adsorboitua jo ensimmäisenä olevaan lasivillaan, kun taas kevyimmät kaasumaiset yhdisteet kulkeutuvat vahvimalla sorbentille. [7].

Näytteenotto voidaan tehdä jatkuvatoimisena suoraan ilmasta (online monitoring) kylmäloukun sorbenttiin tai näyte kerätään ensin erillisellä pumpulla adsorbenttiputkeen samanlaiselle sorbentille kuin kylmäloukussa. [6.]

Sorbentin materiaalin valinnan lisäksi yhdisteiden desorboitumistehokkuuteen voidaan vaikuttaa muuttamalla desorptiolämpötilaa, -aikaa ja linjojen läpi kulkevaa kaasuvirtausta. Mitattavien yhdisteiden ja sorbentin materiaalin lämmönkestävyys määräävät, kuinka korkeaksi lämpötila voidaan säätää. [7, s. 14, 22.]

2.3 Kaasukromatografia-massaspektrometria

Kaasukromatografia on analyysitekniikka, jolla saadaan erotettua näytteestä eri yhdisteet. Tekniikka soveltuu haihtuville ja korkeita lämpötiloja kestäville yhdisteille. Kaasukromatografiseen laitteistoon kuuluu kolonni, kolonniuuni, kantajakaasu, injektor ja detektor. [8, s. 183–184.]

Kaasukromatografiassa yhdisteiden erottuminen perustuu niiden erilaisiin kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Näyte kulkeutuu kaasuvirtauksen mukana uunissa olevaan kapillaarikolonnein, jonka lämpötilaa muuttamalla voidaan vaikuttaa yhdisteiden höyrystymiseen. Yhdisteillä kestää eri aika kulkeutua kolonnin läpi niiden kiehumispisteen ja höyrynpaineen mukaan. Ensimmäisenä detektorille tulevat matalimmissa lämpötiloissa höyrystyvät yhdisteet. [8, s. 183.]

Yhdisteiden tunnistus ja kvantitointi tapahtuu massaspektrometrilla. Kaasukromatografiassa näytteestä erotettu yhdiste kulkeutuu massaspektrometrin ionisaatiokammioon, jossa yhdistettä pommitetaan elektroneilla. Molekyylin absorboitunut ylimääräinen energia saa yhdisteen fragmentoitumaan pienemmiksi ioneiksi, jotka ohjataan jännitteen avulla massaerotteluun. [9, s. 54–56.]

Massaerottelu tapahtuu kvardupolilla, joka koostuu neljästä yhdensuuntaisesta elektrodisauvasta. Sauvoihin asetetaan jännitteet, jolloin muodostuneen sähkökentän läpi pääsee vain halutun massavaraussuhteen omaavat ionit detektorille. [9, s. 27–28.]

Elektronimonistimella ionien sähkövirta muutetaan sähköimpulssiksi, jonka signaali vahvistetaan ja syntyy molekyylin rakennetta kuvaava massaspektri. Tunnistamista varten massaspektriä verrataan kirjaston tai standardiyhdisteen spektreihin. [8, s. 128.]

Tarpeen mukaan voidaan valita seurattavaksi kokonaisionivirta (total ion current, TIC), jolloin detektoidaan kaikki ionit valitulta massa-alueelta. Yhdisteelle saadaan massaspektri, jonka avulla se voidaan tunnistaa vertaamalla sitä kaupallisen kirjaston spektreihin. [9, s. 165.]

Menetelmän herkkyyden lisäämiseksi detektoitavaksi voidaan valita vain tutkittavan yhdisteen intensiivisemmät ionit, jotka ovat mahdollisimman karakteristisia kyseiselle yhdisteelle (selected ion monitoring, SIM). Tällöin koko massa-alueella ei käydä läpi vaan yhdisteen tunnistaminen tapahtuu vertaamalla valittujen ionien suhdetta standardiyhdisteen ionisuhteisiin sen retentioajalla. [9, s. 165.]

3 Menetelmän kehitys ja mittaukset

Menetelmää kehitettiin PAH-yhdisteiden mittaamiseen ulkoilmasta. Näytteenkeräystä testattiin kahdella eri tekniikalla. Näyte kerättiin erillisellä pumpulla Tenax TA/Carbopack-adsorbenttiputkeen ja lisäksi testattiin näytteenkeräystä jatkuvatoimisena.

Tarkoituksena oli testata, mitkä tutkituista yhdisteistä saadaan desorboitumaan, jotta niille voi tehdä lisää testejä, sekä millaisilla lämpötilaohjelmilla ja virtausnopeuksilla yhdisteet desorboituvat parhaiten. Lisäksi selvitettiin erilaisten jatkuvatoimisissa mittauksissa näytteenottoon käytettyjen inlettien vaikutusta tuloksiin. Mittaukset tehtiin Ilmatieteen laitoksella Helsingin Kumpulassa 1.4.–31.5.2019.

3.1 Laite, mittausparametrit ja testattavat yhdisteet

Menetelmän testauksessa mittalaitteena käytettiin Agilentin termodesorpteri-kaasukromatografi-massaspektrometria (kuva 4). Termodesorpteri on Markes Internationalin Unity 2, johon on liitetty AirServer jatkuvatoimiseen näytteenottoon. Kaasukromatografi on Agilentin 7890A ja massaspektrometri Agilentin 5975C TAD VL MSD.



Kuva 4. Mittauksissa käytetty termodesorpteri-kaasukromatografi-massaspektrometri

Termodesorpterin menetelmässä näytelinjaa huuhdeltiin heliumilla yhden minuutin ajan virtauksella 20 ml/min ennen näyteputken desorptiota. Näyteputken desorptiolämpötila oli 320 °C viiden minuutin ajan. Desorptiovirtaus adsorbenttiputkelta kylmäloukkuun oli 70 ml/min. Kylmäloukun desorptiovirtaus oli 13 ml/min, josta 1 ml/min kolonnille ja 12 ml/min split-virtaus.

Kylmäloukun sorbenteina oli lasivilla, Tenax TA ja Carboxen-B. Lämpötila oli näytteen keräyksen ajan 25 °C, ja yhdisteiden desorboinnin ajaksi se nostettiin 320 °C:seen kolmen minuutin ajaksi. Lopuksi näytelinjaa huuhdeltiin heliumilla. Termodesorpterin ja kaasukromatografian välisen siirtolinjan lämpötila oli 200 °C.

Kaasukromatografissa kolonnina on Agilentin J&W DB-5ms (122-5552) 50 m, 0,25 mm, 0,25 µm ja kantajakaasuna helium. Ajon alussa kolonnin lämpötila oli 60 °C 2 minuutin

ajan. Lämpötilaa nostettiin 8 °C/min 290 °C:seen 15 minuutiksi ja sen jälkeen 20 °C/min 320 °C:seen 10 minuutiksi. Yhden analyysin kesto oli 57,25 minuuttia.

Massaspektrometrilla ionilähteen lämpötila oli 230 °C ja siirtolinjan 150 °C. Menetelmässä yhdisteet analysoitiin SCAN-menetelmällä massavaraussuhteella 45–300 ja SIM-menetelmällä, joka on kuvattu tarkemmin taulukossa 1.

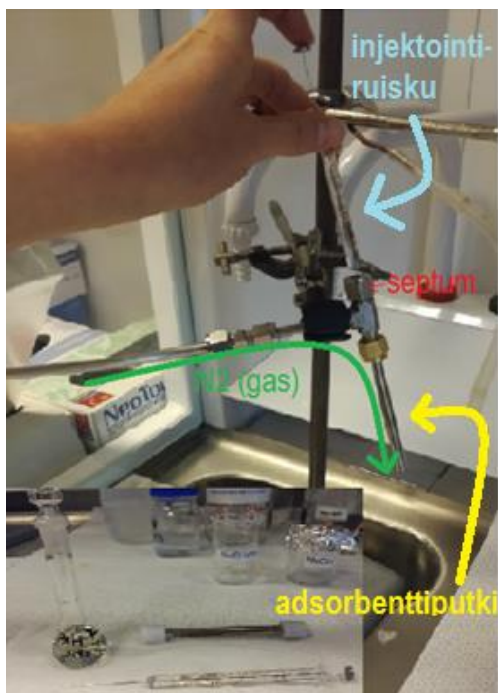
Taulukko 1. Tutkittavat yhdisteet ja niiden retentioajat sekä tunnistus- ja kvantitointi ionit SIM-menetelmässä

Yhdiste	Retentioaika	Tunnistus ioni (m/z)	Kvantitointi ioni (m/z)
Tolueeni	5,8	92	91
Naftaleeni	14,1	128	127
Asenaftyleeni	18,8	152	151
Asenaftteeni	19,4	153	152
Fluoreeni	20,9	166	165
Antraseeni	23,8	178	176
Fenantreeni	23,9	178	176
Fluoranteeni	27,4	202	203
Pyreeni	28,1	202	203
Bentso(a)antraseeni	31,7	228	226
Kryseeni	31,8	228	226
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	35,9	252	250
Bentso(a)pyreeni	37,5	252	250
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	43,7	276	277
Dibentso(a,h)antraseeni	45,1	278	279
Bentso(g,h,i)perylenei	45,8	276	277

3.2 Kalibrointiliuosten ja putkistandardien valmistus

Laitteen kalibrointi tehtiin putkistandardeilla kuudella pitoisuudella. Kalibrointiliuokset valmistettiin kaupallisesta EPA 610 PAH Mix (Supelco) -liuoksesta metanoliin. Kalibrointiliuokseen lisättiin tolueenia, koska sitä on mitattu aiemmin vastaavalla menetelmällä onnistuneesti, joten saatuja tuloksia voidaan verrata siihen. Kantaliuoksesta valmistettiin standardiliuokset, joiden pitoisuudet ovat liitteessä 1.

Putkistandardit tehtiin adsorbenttiputkiin injektoimalla 5 µl standardiliuosta typpikaasuvirtauksen mukana adsorbenttiputkeen (kuva 5). Injektoinnin jälkeen putkea huuhdeltiin vielä typpikaasuvirtauksella 10 minuutin ajan, jotta mittauksia häiritsevä metanoli haihtuu pois. Adsorbenttiputkissa sorbenttina käytettiin Tenax TA:ta ja Carbopackia.



Kuva 5. Putkistandardien valmistus

3.3 Mittaukset

3.3.1 Yhdisteiden desorboituminen

Putkistandardeja mitattiin eri desorptiolämpötiloilla ja -virtauksilla. Tällä haluttiin selvittää, millä asetuksilla yhdisteet desorboituvat parhaiten ilman kromatografian huonontumista.

Desorptiotehokkuutta adsorbenttiputkista testattiin mittaamalla putkistandardeja vahvimmalla kalibrintiliuoksella. Mittauksen jälkeen sama putki mitattiin uudestaan, jolloin saatiin tietää, kuinka paljon yhdistettä oli jäänyt putkeen yhden mittauksen jälkeen.

3.3.2 Mittausepävarmuus ja toistettavuus

Mittausten toistettavuuden ja mittausepävarmuuden selvittämiseksi tehtiin rinnakkaisia mittauksia putkistandardeilla kahdella eri pitoisuudella.

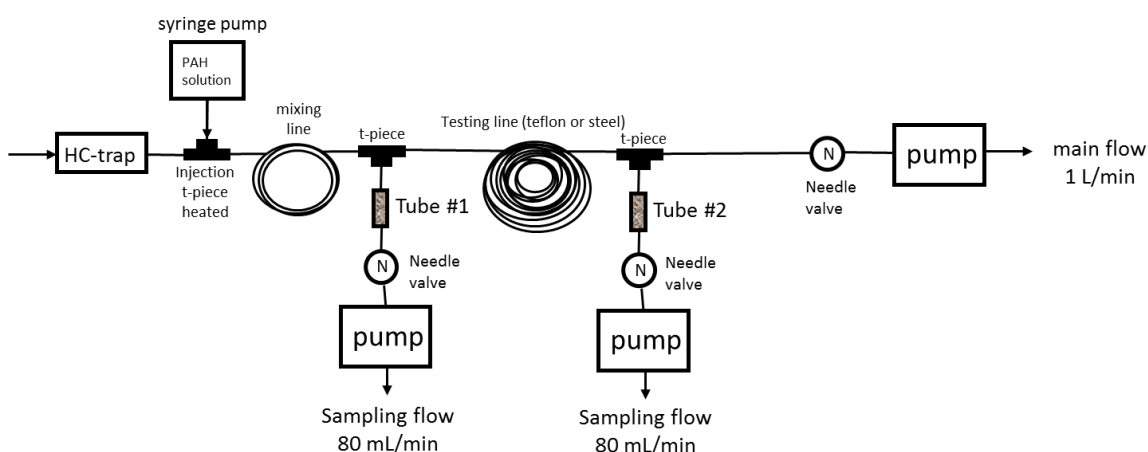
3.3.3 Toteamis- ja määrittäysrajat

Toteamis- ja määrittäysrajat määritettiin yhdisteiden nollatasoista, jotka selvitettiin mittamalla puhdistettuja adsorbenttiputkia. Useimmilla yhdisteistä oli nollataso. Sillä tarkoitetaan kunkin yhdisteen taustapitoisuutta, jota voivat aiheuttaa monet tekijät, kuten näytelinjastoihin jääneet yhdisteet tai sorbentin hajoamistuotteet. Toteamisraja on nollataso kerrottuna kolmella ja määrittäysraja on kerrottuna kymmenellä.

3.3.4 Saantokokeet

Ulkoilmamittauksia tehdessä mittauslaite on kontissa, josta johdetaan ulos inlet näytteenottoa varten. Käytettävien inletien vaikutusta laitteen antamiin tuloksiin testattiin otsoninpoistoputkella ja 12 metriä pitkällä FEP-letkulla (perfluorieteenipropeeni).

Näyteilman otsoni saattaa reagoida näytteenoton aikana adsorbentille keräätyjen yhdisteiden kanssa. Tämän välttämiseksi voidaan otsoni poistaa näyteilmasta ennen keräystä esimerkiksi otsoninpoistoputken avulla. Otsoninpoistoputki on ruostumatonta terästä oleva noin metrin pitkä putki, joka on lämmitetty noin 150 °C:seen.



Kuva 6. Saantokokeiden testiasetus

Kuvassa 6 näkyy otsoninpoistoputken ja teflonletkun saantokokeissa käytetty testausasetelma. Kalibrintiliuosta (liite 1) injektoitiin linjastoon nopeudella 1,25 µl/min (kuvassa 6 syringe pump) ja annettiin pitoisuuden tasoittua 5 minuutin ajan linjastoon (kuvassa 6 linja vaakatasossa sekä mixing line ja testing line). Kokonaisvirtaus linjastossa oli 1 l/min (kuvassa 6 pump main flow).

Injektointikohtaa (kuvassa 6 injection t-piece heated) lämmitettiin kuumailmapuhaltimella noin 60 °C:seen yhdisteiden haihtuvuuden parantamiseksi. Tasoittumisen jälkeen käynnistettiin näytteenotto pumpput (kuvassa 6 pump sampling flow), joissa näytteenottovirtaus oli 80 ml/min ja näytteenottoaika adsorbenttiputkiin (kuvassa 6 tube #1 ja tube #2) oli 20 minuuttia. Adsorbenttiputkien välillä oli inlet (kuvassa 6 testing line), jonka vaikutusta saantoon haluttiin testata.

Online-puolen vaikutusta saantoihin verrattuna adsorbenttiputken saantoihin testattiin muuten samanlaisella testiasetelmalla kuin yllä on kuvattu, mutta toisen näyteputken tilalta kerättiin näytettä online-puolelle ja testauslinjan välillä oli vain lyhyt letku.

3.3.5 Näytteiden keräys ulkoilmasta

Menetelmää testattiin ulkoilmasta ja puun poltosta kerätyillä näytteillä. Näytteitä ulkoilmasta kerättiin Tenax TA/Carbopack -adsorbenttiputkiin Helsingin Kumpulasta Ilmatieteen laitoksen takapihalta. Pumppu asetettiin mittauskontin katolle noin 2,5 metrin korkeuteen (kuva 7). Jokaisella kerralla kerättiin rinnakkaiset näytteet. Näytteenkeräysaika oli 2 tuntia ja näytteenottovirtaus noin 200 ml/min.



Kuva 7. Ulkoilmanäytteitä kerättiin pumpuilla adsorbenttiputkiin Ilmatieteen laitoksen takapihalta.

Näytteenottopaikalla on tavarankuljetusta ja -purkua, joten näytteenkeruunaikana vieressä kävi ainakin yksi kuorma-auto. Lisäksi noin 10 metriä keruupaikalta tupakoitiin.

Adsorbenttiputkiin kerättiin näytteitä myös uunin tulipesän suuaukolta, kun siellä poltettiin kuivaa koivuklapia (kuva 8). Näytteet kerättiin kun puut olivat jo syttyneet kunnolla. Näytteitä kerättiin peräjälkeen yhteensä kolme. Näytteenottovirtaus oli 100 ml/min ja keräysaika 5 minuuttia.



Kuva 8. Näytteenotto puunpoltosta

4 Tulokset ja tulosten käsittely

Tässä luvussa käsitellään menetelmän kehittämistä ja testaamista varten tehtyjen mittausten tuloksia. Luvussa 3 kerrotaan tarkemmin miten mittaukset on suoritettu ja millaiset testausasetelmat ovat olleet.

Toteamis- ja määrittämisrajojen sekä mittausepävarmuuksien määrittämiseen on käytetty ACTRIS:en (Aerosol, Clouds and Trace Gase Research Infrastructure) typenoksidien ja haihtuvien orgaanisten yhdisteiden mittaamiseen ja tulosten käsittelyyn laadittua ohjeistusta [10]. Oppaassa annetaan suosituksia hyvistä mittauskäytännöistä, ja sen tarkoituksena on yhtenäistää ilmanlaadun mittauksissa käytettyjä menetelmiä ja tuloksien käsittelyä.

4.1 Yhdisteiden desorboituminen

Termodesorpterin virtauksia ja -lämpötiloja säätämällä selvitettiin, missä olosuhteissa yhdisteet saadaan desorboitumaan. Parhaimmiksi olosuhteiksi osoittautui, kun virtaus adsorbenttiputkelta kylmäloukkuun oli 70 ml/min, kylmäloukulta kolonnille 13 ml/min, josta oli split-virtaus 12 ml/min ja kolonniin virtaus 1 ml/min. Desorptiolämpötila sekä adsorbenttiputkella että kylmäloukulla oli 320 °C.

Odotuksien mukaan yhdisteistä molekyylipainoltaan raskaimmat yhdisteet eivät desorboituneet ollenkaan. Yhdisteille, joita onnistuttiin mittaamaan, määritettiin desorptiotehokkuus eli se, kuinka suuri osa yhdisteistä desorboituu adsorbenttiputkesta yhden injektoinnin aikana.

Tätä testattiin mittaamalla putkistandardeja vahvinta pitoisuutta (liite 1), minkä jälkeen sama putki mitattiin uudestaan, jotta saatiin selville kuinka paljon yhdisteitä oli jäänyt desorboitumatta. Tulos laskettiin alla olevalla kaavalla 1.

$$\text{Desorptiotehokkuus (\%)} = \frac{\text{putki 1}}{(\text{putki 1} + \text{putki 2})} \times 100 \quad (1)$$

Putki 1 = putkistandardi

Putki 2 = putki 1 uudestaan mitattuna

Taulukossa 2 on ilmoitettu yhdisteiden desorptiotehokkuus prosentteina. Tulos on ilmoitettu viiden mittauksen keskiarvona. Yhdisteistä kevyimmät desorboituivat lähes 100-prosenttisesti, ja hajonta eri mittausten välillä oli pientä. Mitä raskaampi yhdiste, sitä enemmän yhdistettä jäi adsorbenttiputkeen yhden desorption jälkeen ja mittausten välinen välinen hajonta oli suurempaa. Raskaimmat eivät desorboituneet ollenkaan.

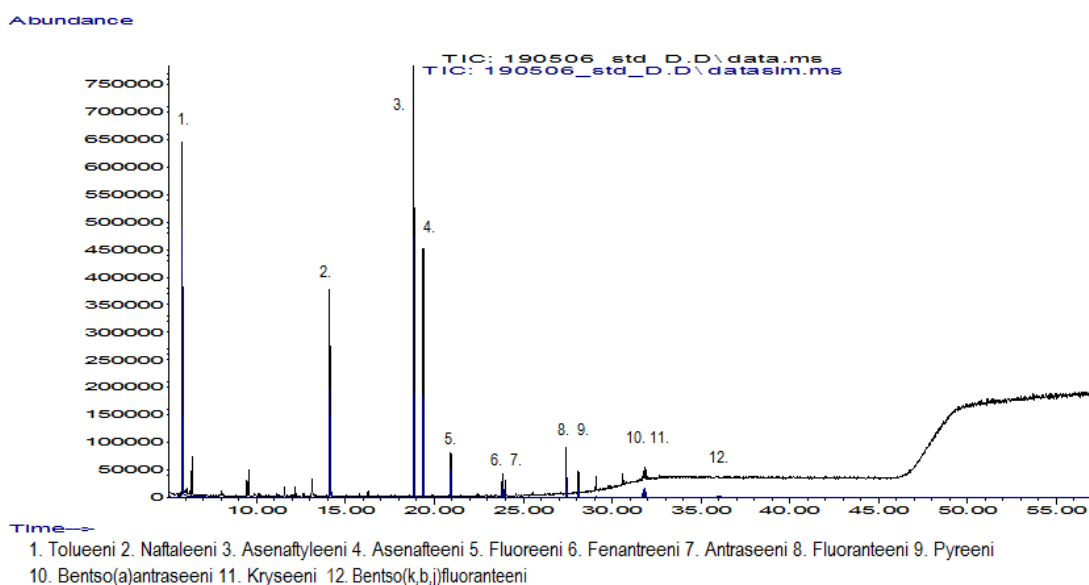
Taulukko 2. Yhdisteiden desorptiotehokkuus adsorbenttiputkesta (termodesorpterin lämpötila 320 °C, virtaus näyteputkelta 70 ml/min, virtaus kylmäloukulta 13ml/min (split 12 ml/min))

Yhdiste	Desorptiotehokkuus (%)	Keskihajonta (%)
Naftaleeni	99,3	0,4
Asenaftyleeni	99,8	0,04
Asenafteeni	99,8	0,04
Fluoreeni	99,6	0,1
Fenantreeni	99,2	0,2
Antraseeni	98,8	0,1
Fluoranteeni	99,0	0,3
Pyreeni	98,9	0,4
Bentso(a)antraseeni	85,8	6,9
Kryseeni	89,6	7,5
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	67,1	5,4
Bentso(a)pyreeni	86,3	19,0
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

Raskaimpien yhdisteiden desorboitumista yritettiin parantaa nostamalla split-virtausta 30 ml:aan/min, jolloin virtausnopeus kylmäloukusta kolonnille olisi nopeampi, mutta näytteestä pienempi osa menee mitattavaksi. Tästä aiheutui kuitenkin kromatografian huonontumista. Kaikkien yhdisteiden kromatogrammin piikit levisivät ja olivat epätasaisia. Yhdisteet, jotka rententoituvat lähellä toisiaan, eivät erottuneet lainkaan. Samanlaisia vaikutuksia oli kun desorptiovirtausta laskettiin 45 ml:aan/min.

Bentso(ghi)peryleeni, indeno(1,2,3-cd)pyreeni ja di-bentso(a,h)antraseeni adsorboituivat niin tiukasti sorbenttiin, että 320 °C:n lämpötila ei riittänyt irrottamaan niitä tai desorboituminen oli niin vähäistä, että yhdisteet jäivät laitteiston linjastoon eivätkä päätyneet kromatografian kolonniin asti. Desorptiolämpötilaa ei voi nostaa sorbenttimateriaalin haajoamisen vuoksi.

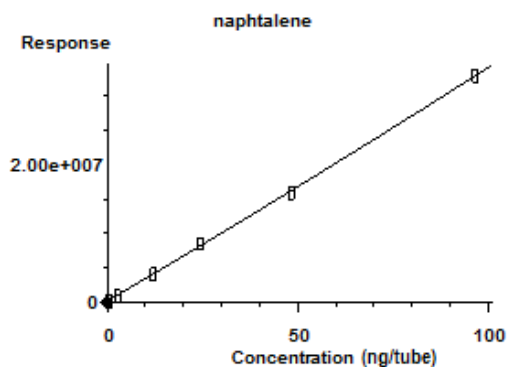
Alla olevassa kuvassa 9 on standardiliuoksen kromatogrammi. Fenantreenin ja ant-raseenin sekä bentso(a)antraseenin ja kryseenin retentioajat ovat lähes samat, mutta niiden piikit kuitenkin erottuvat toisistaan. Bentso(k,b,j)fluoranteenit eivät erotu toisistaan vaan niitä mitattiin yhtenä yhdisteenä.



Kuva 9. Standardiliuoksen kromatogrammi

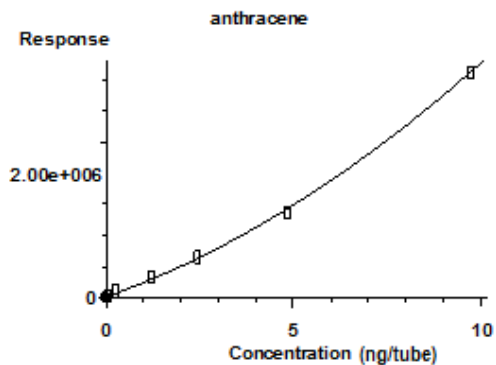
4.2 Kalibrointi

Laitteen kalibrointi tehtiin putkistandardeilla kuudella eri pitoisuudella (liite 1). Naftaleenille, asenaftyleenille ja asenaftenille saatiin lineaariset kalibrintisuorat. Kuvassa 10 on esimerkki naftaleenin onnistuneesta kalibrintisuorasta.



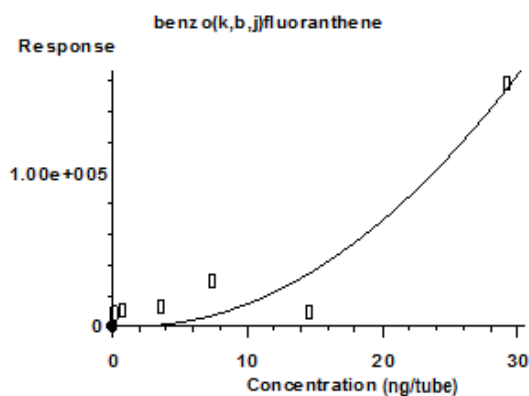
Kuva 10. Naftaleenin kalibrintisuora

Fluoreenille, fenantreenille, antraseenille, fluoranteenille ja pyreenille saatiin onnistuneet kalibrointikuvaajat, mutta kuvaaja ei ollut lineaarinen. Kuvassa 11 on esimerkki antraseenin onnistuneesta kalibrointikuvaajasta.



Kuva 11. Antraseenin kalibrointikuvaaja

Benzo(a)antraseeni, kryseeni, bentso(k,b,j)fluoranteeni ja bentso(a)pyreeni olivat testatuista yhdisteistä raskaimpia, jotka saatiin desorboitumaan. Desorboituminen ei kuitenkaan ollut toistettavaa, eikä mittauksien antamat vasteet korreloineet standardiliuoksien pitoisuuksien kanssa. Näille yhdisteille ei saatu tehtyä kunnollista kalibrointia (kuva 12).



Kuva 12. Benzo(k,b,j)fluoranteenin kalibrointikuvaaja

4.3 Toteamis- ja määrittäysrajat

Useimmilla yhdisteistä oli nollataso, ja näille yhdisteille laskettiin toteamisraja kertomalla nollatasojen keskihajonta kolmella ja määrittäysraja kertomalla nollatasojen keskihajonta kymmenellä. Nollataso vähennetään aina mittaustuloksista.

Yhdisteet, joilla ei ollut nollatasoa, integroitiin kromatogrammin taustan kohinaa kyseisen yhdisteen piikin leveyden verran, siitä kohtaa jossa piikin kuuluisi olla. Kohinan mukaan määritetyistä pitoisuuksista laskettiin keskihajonta, joka kerrottuna kolmella oli toteamisraja ja kerrottuna kymmenellä oli määrittäysraja. Toteamis- ja määrittäysrajojen laskemiseen käytettiin ACTRIS:n ohjeistusta [10, s. 61].

Taulukko 3. Yhdisteiden nollatasot sekä toteamis- ja määrittäysrajat

Yhdiste	Nollataso (ng)	Toteamisraja (ng)	Määrittäysraja (ng)
Naftaleeni	0,10	0,25	0,84
Asenaftyleeni	0,05	0,10	0,33
Asenaftteeni	0,01	0,01	0,04
Fluoreeni	0,02	0,02	0,05
Fenantreeni	0,02	0,03	0,08
Antraseeni	0,04	0,03	0,11
Fluoranteeni	0,03	0,02	0,05
Pyreeni	0,02	0,03	0,08
Bentso(a)antraseeni	0,02	0,02	0,05
Kryseeni	0,06	0,05	0,18
Bentso(b,k)fluoranteeni	-	0,33*	1,11*
Bentso(a)pyreeni	-	0,25*	0,84*
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-	-
*ei nollatasoa, tulokset saatu integroimalla kohinaa piikin leveyden verran			

4.4 Toistettavuus

Mittausten toistettavuuden arviointia varten tehtiin viisi rinnakkaismittausta kahdella eri standardiliuoksen pitoisuudella. Mittaustuloksista laskettiin keskihajonta ja sen avulla suhteellinen keskihajonta prosentteina (RSD) alla olevan kaavan 2 mukaan.

$$RSD = \frac{\text{keskihajonta}}{\text{keskiarvo}} \times 100 \% \quad (2)$$

Taulukossa 4 on esitetty viiden B-pitoisuuden (liite 1) putkistandardin mittauksen keskiarvo ja suhteellinen keskihajonta jokaiselle yhdisteelle.

Taulukko 4. Viiden putkistandardin B-pitoisuuden (liite 1) keskiarvo ja mittausten suhteellinen keskihajonta

Yhdiste	Keskiarvo (ng)	RSD (%)
Naftaleeni	2,65	18
Asenaftyleeni	3,66	15
Asenafteeni	2,07	11
Fluoreeni	0,46	14
Fenantreeni	0,29	16
Antraseeni	0,28	10
Fluoranteeni	0,46	12
Pyreeni	0,24	11
Bentso(a)antraseeni	1,26	11
Kryseeni	0,76	28
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	8,28	18
Bentso(a)pyreeni	2,24	57
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

Taulukkoon 5 on koottu viiden E-pitoisuuden putkistandardin (liite 1) mittauksen keskiarvo ja mittausten suhteellinen keskihajonta. Useimpien yhdisteiden kohdalla toistettavuus on parempaa isommalla pitoisuudella, mutta raskaimmilla mitatuilla yhdisteillä toistettavuus huononi.

Taulukko 5. Viiden putkistandardin E-pitoisuuden (liite 1) keskiarvo ja mittausten suhteellinen keskihajonta

Yhdiste	Keskiarvo (ng)	RSD (%)
Naftaleeni	46,3	10
Asenaftyleeni	95,4	5
Asenafteeni	47,9	4
Fluoreeni	9,68	6
Fenantreeni	4,85	8
Antraseeni	4,75	4
Fluoranteeni	9,66	4
Pyreeni	4,59	6
Bentso(a)antraseeni	5,08	24
Kryseeni	5,30	14
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	15,7	30
Bentso(a)pyreeni	4,37	64
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

4.5 Saantokokeet

Ulkoilmamittauksissa näyte kerätään mittauslaitteen kontista ulos johdetulla inletillä. Niiden vaikutusta yhdisteiden pitoisuuksiin testattiin saantokokeilla. Testejä tehtiin otsoninpoistoputkella, joka on 150 °C:een lämmitetty metrin pitkä ruostumaton teräsputki (ulkohalkaisija on 1/8 tuumaa ja sisähalkaisija 1/16 tuumaa) ja 12 metriä pitkällä FEP-letkulla (ulkohalkaisija on 1/4 tuumaa ja sisähalkaisija on 1/8 tuumaa). Lisäksi verrattiin onlinepuolella ja adsorbenttiputkeen kerättyjen näytteiden tuloksia. Testausasetelma on kuvattuna tarkemmin luvussa 3.3.4.

Huomattiin, että yhdisteiden mitatut pitoisuudet poikkesivat testauslinjaston teoreettisesta pitoisuudesta ja lisäksi eri mittausten väliset hajonnat olivat suuria. Tämän voi selittää testausasetelma, jossa standardiliuoksen pitoisuus testauslinjassa ei välttämättä ole vakio. Virhettä pitoisuuksiin voi aiheutua myös, kun kalibrointiliuosta injektoidaan

näytelinjastoon. Injektointipumpun nopeus vaihteli annetusta 1,25 µl/min. Lisäksi injektioruiskua asettaessa voi kalibrointiliuosta tippua neulan päästä linjastoon joitakin tippoja. Testausasetelmassa ei myöskään ole varsinaista sekoituskammiota, vaan kalibrointiliuos sekoittuu ilmaan neljän metrin teflonletkussa ennen ensimmäistä näytteen ottoa.

Testeissä oli mukana tolueeni, jota on tutkittu paljon, ja sen käyttäytyminen mittauksissa tiedetään. Aikeisempien testien perusteella tiedettiin, että tolueenin saantoprosentti vastaavissa testeissä on 100. Siksi kaikkien saantokokeiden tulokset on laskettu niin, että tolueenin saantoprosentti oletetaan olevan aina 100 %, ja muiden yhdisteiden saantoprosentit on suhteutettu siihen.

Taulukossa 6 on esitetty yhdisteiden saantoprosentteina, kuinka paljon yhdisteitä on adsorbenttiputkessa 12 metriä pitkän FEP-letkun jälkeen verrattuna adsorbenttiputkeen ennen letkua. Testissä tehtiin viisi erillistä mittausta. Helpoiten haihtuvimmilla yhdisteillä saannot letkun jälkeen ovat yli 100 %:n luokkaa. Fluoranteenia ja pyreeniä oli pieni pitoisuus adsorbenttiputkessa ennen 12 metrin FEP-letkua, mutta jälkimmäisessä putkessa tulokset olivat nollassa. Saantoprosentiksi on ilmoitettu nolla. Osalla yhdisteistä molempien putkien mittaustulokset jäivät alle määritysrajan.

Taulukko 6. Saantoprosentti 12 metrin FEP-letkun jälkeen

Yhdiste	Saantoprosentti	Keskihajonta (%)
Tolueeni	100	0
Naftaleeni	113	19
Asenaftyleeni	119	29
Asenafteeni	123	31
Fluoreeni	105	34
Fenantreeni	37	27
Antraseeni	43	23
Fluoranteeni	0	-
Pyreeni	0	-
Bentso(a)antraseeni	Alle määritysrajan	-
Kryseeni	Alle määritysrajan	-
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	Alle määritysrajan	-
Bentso(a)pyreeni	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

Otsoninpoistoputken jälkeiset saannot on esitetty taulukossa 7. Tulokset ovat kolmen mittauksen perusteella. Kuten oletettiin, teräksisellä ja lämmitetyllä otsoninpoistoputkella kevyimpien yhdisteiden saannot olivat lähes 100 % ja mittausten välinen hajonta oli pientä. Saannot olivat paremmat otsoninpoistoputkella antraseenille, fenantreenille ja pyreenille kuin 12 metrin FEP-letkulla (taulukko 6 ja 7). Tähän vaikuttaa ainakin putken lämmitys, koska yhdisteet eivät pidättäydy putken seinämiin niin helposti. Bentso(a)antraseenin ja kryseenin mittaustulokset olivat alle määrittämis- ja toteutamisrajojen (taulukko 7).

Taulukko 7. Saantoprosentti otsoninpoistoputken jälkeen

Yhdiste	Saantoprosentti	Keskihajonta (%)
Tolueeni	100	0
Naftaleeni	91	6
Asenaftyleeni	95	2
Asenaftteeni	93	3
Fluoreeni	87	4
Fenantreeni	79	8
Antraseeni	76	7
Fluoranteeni	79	12
Pyreeni	81	13
Bentso(a)antraseeni	Alle määrittämisrajan	-
Kryseeni	Alle määrittämisrajan	-
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	-	-
Bentso(a)pyreeni	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

Online-puolen saantokokeissa haluttiin selvittää, mitä vaikutusta näytteenkeräystekniikalla on tulokseen. Näyte kerättiin yhtä aikaa, samalla virtausnopeudella ja keräysajalla testauslinjastosta, sekä online-puolelle että adsorbenttiputkeen. Oletuksena oli, että tulos olisi lähes sama. Näytteenottovirtaukseksi asetettiin 40 ml/min ja näytteenkeruu-aika oli 40 minuuttia. Tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Online-puolen saantoprosentti verrattuna adsorbenttiputkeen kerättyyn, kun näytteenottovirtaus 40 ml/min ja inletin uunია ei lämmitetty.

Yhdiste	Saantoprosentti online/putki	Keskihajonta (%)
Tolueeni	100	0
Naftaleeni	86	6
Asenaftyleeni	77	12
Asenaftteeni	77	12
Fluoreeni	61	16
Fenantreeni	23	14
Antraseeni	10	9
Fluoranteeni	0	-
Pyreeni	0	-
Bentso(a)antraseeni	Alle määritysrajan	-
Kryseeni	Alle määritysrajan	-
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	-	-
Bentso(a)pyreeni	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

Fluoranteenin ja pyreenin mittaustulokset online-puolella olivat nollassa luokkaa, joten niiden saantoprosenteiksi on ilmoitettu nolla. Osan yhdisteiden mittaustulokset sekä online-puolella että adsorbenttiputkessa jäivät alle toteamis- ja määritysrajan (taulukko 8).

Koska saantoprosentin oletettiin olevan useimmille yhdisteillä lähemmäs 100 %, sama testi uusittiin, mutta näytteenottovirtausta nostettiin 80 ml:aan/min ja näytteenkeruuajaksi asetettiin 30 minuuttia.

Näytteenottovirtauksen lisäksi vaikutusta tulokseen ajateltiin olevan online-puolella käytettävässä liitosputkessa, jota pitkin näyte kulkeutuu kylmäloukkuun. Liitosputki on huo-

neenlämmössä olevaa teräsputkea. Huonosti haihtuvat raskaammat yhdisteet voivat pidentyä kylmille teräspinnoille. Liitosputken alkuosa asetetaan samaan uuniin missä adsorbenttiputket desorboidaan, joten osa putkesta pystyttiin lämmittämään 200 °C:een.

Testimittauksia tehtiin yhteensä kuusi. Kuten alla olevasta taulukosta 9 huomataan, saantoprosentit päinvastoin huononivat ja tuloksen poikkesivat toisistaan enemmän kuin matalammalla näytteenottovirtauksella ja uunin lämpötilan ollessa matalampi.

Taulukko 9. Online-puolen saantoprosentti verrattuna adsorbenttiputkeen kerättyyn, kun näytteenottovirtaus 80 ml/min ja inletin uuni on lämmitetty 200 °C:een

Yhdiste	Saantoprosentti online/putki	Keskihajonta (%)
Tolueeni	100	0
Naftaleeni	56	8
Asenaftyleeni	50	19
Asenaftteeni	48	15
Fluoreeni	54	32
Fenantreeni	44	49
Antraseeni	32	36
Fluoranteeni	0	-
Pyreeni	0	-
Bentso(a)antraseeni	Alle määrittäysrajan	-
Kryseeni	Alle määrittäysrajan	-
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	-	-
Bentso(a)pyreeni	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

Kaikkien yhdisteiden tulokset ovat online-puolella pienemmät adsorbenttiputkiin verrattuna. Yhdisteet, joita adsorbenttiputkista onnistuttiin mittaamaan, eivät päätyneet kylmäloukkuun asti online-mittauksissa. Online-puolella näyte kulkeutuu lyhyen FEP-putken kautta laitteiston AirServeriin ja siitä teräksisen putken läpi termodesorpteriin. Häviötä tapahtuu todennäköisesti AirServerin putkissa tai venttiileissä tai teräksisessä liitosputkessa.

Mittaustuloksiin voi aiheutua myös virhettä, kun termodesorpterin asetuksia säädettiin online- ja putkimittausten välillä. Online-mittauksissa virtaukset säätö oikeaksi laitteen

massavirtamittari, mutta putkimittauksia tehdessä nämä virtaukset piti säätää manuaalisesti neulaventtiileillä. On siis mahdollista, että online- ja putkimittauksissa on ollut hien eri virtaukset, mikä näkyy mittaustuloksessa.

4.6 Kokonaismittausepävarmuus

Mittausepävarmuuden arviointiin käytettiin ACTRIS:n ohjeistusta [10, s. 59–61]. Mittausepävarmuus laskettiin adsorbenttiputkille kahdelle eri pitoisuudelle sekä kuvitellulle online-puolen mittaukselle, koska eri tekniikasta riippuen mittauksilla on eri virhelähteet. Kokonaismittausepävarmuuteen (uncertainty) vaikuttavat mittausten toistettavuus (precision) ja systemaattiset virhelähteet (systematic errors).

Kokonaismittausepävarmuus laskettiin alla olevalla kaavalla 3.

$$\Delta x_{uncertainty}^2 = \Delta x_{precision}^2 + \Delta x_{systematic}^2 \quad (3)$$

$$\Delta x_{uncertainty} = \textit{kokonaismittausepävarmuus}$$

$$\Delta x_{precision} = \textit{mittausten toistettavuudesta aiheutuva virhe}$$

$$\Delta x_{systematic} = \textit{systemaattinen virhe}$$

Systemaattiseen virheeseen huomioitiin nollanäytteiden mittausepävarmuus (kaava 4), kalibroinnista aiheutuva virhe, näytteen tilavuuden mittausepävarmuus sekä yhdistekohmainen desorptiotehokkuuden keskihajonta.

$$\Delta x_{blank} = \sigma_{blank} * \frac{1}{\sqrt{n-1}} \quad (4)$$

$$\Delta x_{blank} = \textit{nollanäytteiden systemaattinen virhe}$$

$$\sigma_{blank} = \textit{nollanäytteiden keskihajonta}$$

$$n = \textit{nollanäytteiden lukumäärä}$$

Kalibrointiin aiheuttaa virhettä standardiliuoksien ja putkistandardien valmistuksessa käytetyt välineet. Aiemmin laboratoriossa tehtyjen tutkimusten mukaan näiden aiheuttamaksi epävarmuudeksi on arvoitu 5 % [11, s. 58].

Näytteenottovirtauksen mittausepävarmuudella on vaikutusta näytteen tilavuuteen. Tähän aiheuttaa virhettä laitteen massavirtausmittari. Laitteen oman virtausmittarin epävarmuus ei ollut tiedossa, joten epävarmuutena käytettiin NIST:n (National Institute of Standards and Technology) useimmille virtausmittareille antamaa arvoa 1 %.

Adsorbenttiputkiin näyte kerätään pumpulla, jonka virtaus tarkistetaan erillisellä virtausmittarilla. Sen aiheuttaman epävarmuuden laskettiin olevan 14,8 %. Lisäksi adsorbenttiputkien systemaattiseen virheeseen huomioitiin desorptiotehokkuuden keskihajonta, joka on jokaiselle yhdisteelle laskettu aiemmin (luku 4.1).

Kokonaissystemaattinen virhe yhdistettä kohden laskettiin kaavalla 5, jokaiselle yhdisteelle erikseen.

$$\Delta x_{systematic}^2 = \Delta x_{cal}^2 + \Delta x_{vol}^2 + \Delta x_{blank}^2 + \Delta x_{desorptiotehokkuus}^2 \quad (5)$$

$\Delta x_{systematic}$ = kokonais systemaattinen virhe

Δx_{cal} = kalibrointiliuoksien valmistuksesta johtuva epävarmuus

Δx_{vol} = näytteenottovirtauksen mittausepävarmuus

Δx_{blank} = nollanäytteiden systemaattinen virhe

$\Delta x_{desorptiotehokkuus}$ = desorptiotehokkuuden keskihajonta (vain adsorbenttiputkille)

Mittausten toistettavuudesta riippuva epävarmuus laskettiin kolmelle eri pitoisuudelle. Pienillä pitoisuuksilla toteamisraja (detection limit) aiheuttaa enemmän epävarmuutta. Toistotarkkuuden aiheuttama epävarmuus laskettiin kaavalla 6.

$$\Delta x_{precision} = \frac{1}{3} DL + c * \sigma^{rel} x_{sample} \quad (6)$$

$\Delta x_{precision}$ = mittausten toistettavuudesta aiheuttama epävarmuus

DL = toteamisraja (detection limit)

c = näytteen pitoisuus

$\sigma^{rel} x_{sample}$ = toistettavuuden suhteellinen keskihajonta (RSD)

Taulukossa 10 on kokonaismittausepävarmuus laskettuna adsorbenttiputkille B-standardin (liite 1) pitoisuuksilla. Laskuihin on käytetty rinnakkaismittausten tuloksia luvusta 4.4. Mittausepävarmuuden systemaattiseen virheeseen on huomioitu kalibrointiliuoksista johtuva virhe 5 %, näytteenottovirtauksen virhe 14,8 %, nollanäytteiden virhe sekä desorptiotehokkuudesta aiheutuva virhe.

Taulukko 10. Adsorbenttiputkien kokonaismittausepävarmuus B-standardin pitoisuuksilla (liite 1)

Yhdiste	ng/näyteputki	Mittausepävarmuus (%)
Naftaleeni	2,65	22
Asenaftyleeni	3,66	16
Asenaftteeni	2,07	14
Fluoreeni	0,46	37
Fenantreeni	0,29	57
Antraseeni	0,28	57
Fluoranteeni	0,46	36
Pyreeni	0,24	67
Bentso(a)antraseeni	1,26	18
Kryseeni	0,76	38
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	8,28	19
Bentso(a)pyreeni	2,24	61
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

Taulukossa 11 on esitetty kokonaismittausepävarmuus adsorbenttiputkille E-standardin (liite 1) pitoisuuksille. Systemaattiseen virheeseen on huomioitu samat virheet kuin adsorbenttiputkille B-standardin pitoisuuksilla.

Taulukko 11.
1) pitoisuuksilla

Adsorbenttiputkien kokonaismittausepävarmuus E-standardin (liite

Yhdiste	ng/näyteputki	Mittausepävarmuus (%)
Naftaleeni	46,2	10
Asenaftyleeni	95,3	5
Asenaftteeni	47,8	4
Fluoreeni	9,68	6
Fenantraani	4,85	9
Antraseeni	4,75	5
Fluoranteeni	9,66	4
Pyreeni	4,59	7
Bentso(a)antraseeni	5,08	24
Kryseeni	5,30	14
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	15,7	31
Bentso(a)pyreeni	4,37	66
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

Alla olevassa taulukossa 12 on kokonaismittausepävarmuus online-mittaukselle. Tulos on laskettu C-standardin pitoisuuksista (liite 1) tulokselle, joka on ilmoitettu nanogrammaa kuutiometriä kohden. Toistettavuuden aiheuttaman virheen suhteellisena keskihajontana (RSD) on käytetty arvoja B-standardin rinnakkaismittauksista. Systemaattiseen virheeseen huomioitiin kalibroitiliuoksista aiheutuva virhe 5 %, näytteenottovirtauksen virhe 1 % ja nollanäytteiden virhe.

Taulukko 12. Mittausepävarmuus online-mittauksessa näytteenottovirtauksella 80 ml/min ja näytteenottoaika 120 minuuttia

Yhdiste	ng/m ³	Mittausepävarmuus (%)
Naftaleeni	125	18
Asenaftyleeni	252	15
Asenaftteeni	124	11
Fluoreeni	25,3	14
Fenantreeni	12,6	16
Antraseeni	12,6	10
Fluoranteeni	25,3	12
Pyreeni	12,2	11
Bentso(a)antraseeni	12,7	11
Kryseeni	12,6	29
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	37,9	18
Bentso(a)pyreeni	11,9	57
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	-	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	-

4.7 Ulkoilmamittaukset

Ulkoilmamittauksia tehtiin Ilmatieteen laitoksen takapihalla 30.4.2019. Näytteet kerättiin pumpulla adsorbenttiputkiin. Yhteensä tehtiin kaksi mittausta, molemmilla kerroilla kerättiin rinnakkaiset näytteet. Taulukossa 13 on esitetty tulokset, jotka on laskettu rinnakkaisnäytteiden keskiarvona. Monien yhdisteiden tulos jäi alle määritysrajan. Rinnakkaiset mittaukset poikkesivat toisistaan 1–40 %.

Taulukko 13. Kumpulassa Ilmatieteen laitoksen takapihalla kerättyjen näytteiden tulokset, näytteenkeräysaika oli 2 tuntia ja näytteenottovirtaus 200 ml/min.

Yhdiste	Mittaus 1 (ng/m ³)	Mittaus 2 (ng/m ³)
Tolueeni	1480	849
Naftaleeni	98,9	35,1
Asenaftyleeni	Alle määritysrajan	Alle määritysrajan
Asenaftteeni	2,40	Alle määritysrajan
Fluoreeni	3,80	1,60
Fenantreeni	5,50	3,80
Antraseeni	Alle määritysrajan	Alle määritysrajan
Fluoranteeni	Alle määritysrajan	Alle määritysrajan
Pyreeni	Alle määritysrajan	Alle määritysrajan

Useimpien yhdisteiden tulokset jäivät alle määritysrajan. Raskaimmille yhdisteille ei tulosta, koska niille ei saatu tehtyä kunnollista kalibrointia.

Näytteitä kerättiin myös takan suuaukolta kun siellä poltettiin koivuklapia. Näissä mittauksissa kaikissa näytteissä lähes kaikkien yhdisteiden mittaustulokset olivat alle määritysrajan tai hyvin lähelle, joten tuloksia ei laskettu.

5 Yhteenveto

Työssä kehitettiin ja testattiin menetelmää PAH-yhdisteiden mittaamiseen TD-GC-MS:llä. Tavoitteena oli, että voitaisiin seurata yhdisteiden pitoisuuksia ulkoilmasta jatkuvatoimisena. Työssä oli tarkoitus selvittää, mitkä tutkituista 16 PAH-yhdisteestä voisivat soveltua tällä menetelmällä mitattavaksi.

Testeillä tutkittiin yhdisteiden desorptiotehokkuutta, mittausten luotettavuutta, testattiin erilaisia näytteenkeräykseen käytettäviä inletejä sekä verrattiin kahta eri näytteenkeräys-tekniikkaa tekemällä adsorbenttiputki ja online-puolen saantokeita.

Yhdisteiden desorboitumista testattaessa selvisi, että tutkituista yhdisteistä raskaimpia ei pystynyt mittaamaan tällä menetelmällä ollenkaan. Raskaimmat yhdisteet ovat ilmassa kiinnittyneinä hiukkasiin, ja ne kiinnittyvät myös tiukemmin adsorbenttiin ja tarvitsevat korkeammat lämpötilat desorboitumiseen kuin kevyemmät yhdisteet.

On siis mahdollista, että 320 °C:een lämpötila ei ollut riittävä näiden yhdisteiden desorboitumiseen, mutta sorbentin materiaalin vuoksi lämpötilaa ei voinut nostaa enempää. Toinen todennäköinen syy on, että raskaammat yhdisteet pidäytyivät termodesorpterin venttiileihin tai näytelinjoihin. Näin ollen erityyppisellä termodesorpterilla mittaaminen voisi onnistua.

Kevyimmille yhdisteille (2–4 bentseenirengasta) saatiin kunnolliset kalibrointisuorat, ja mittaukset olivat toistettavampia kuin raskaammilla yhdisteillä, kun mittaukset tehtiin adsorbenttiputkillä. Kuitenkaan näidenkään yhdisteiden mittaaminen ei ollut toistettavaa online-puolella ja tulokset olivat pienempiä kuin adsorbenttiputkillä mitattuna.

Tehtyjen testien perusteella menetelmä ei ole toimiva PAH-yhdisteiden mittaamiseen. Vaikka PAH-yhdisteistä kevyimpiä pystyttäisiin mittaamaan, ei kunnollista kalibrointia saatu esimerkiksi bentso(a)pyreenille. Sen pitoisuuksista ollaan eniten kiinnostuneita, koska sitä käytetään merkkiaineena PAH-yhdisteiden aiheuttamien terveysriskien kartoittamisessa ja vain sen pitoisuudelle on asetettu raja-arvo ulkoilmassa. Testeistä ja tuloksista voi kuitenkin olla hyötyä, jos jatkossa lähdetään kehittämään menetelmää erilaiselle termodesorpterille.

Lähteet

- 1 Kim, Ki-Hyun; Ara Jahan, Shamin; Kabir, Ehsanul & Brown, Richard J.C. 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Enviroment International* Vol. 60, s. 71–80.
- 2 Hellén, Heidi; Kangas, Leena; Kousa, Anu; Vestenius, Mika; Teinilä, Kimmo; Karppinen, Ari; Kukkonen, Jaakko & Niemi, Jarkko V. 2017. Evaluation of the impact of wood combustion on benzo[a]pyrene (BaP) concentrations; ambient measurements and dispersion modeling in Helsinki, Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics* Vol. 17, s. 3475–3487.
- 3 Direktiivi 2004/107/EU. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi ilmassa olevasta arseenista, kadmiumista, elohopeasta, nikkelistä ja polysyklisistä aromaattisista hiilivedyistä. Euroopan unionin virallinen lehti 26.1.2005. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004L0107&from=EN> Luettu 15.5.2019.
- 4 Dat, Nguyen-Duy & Chang, Moo Been. 2017. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. *Science of the Total Environment* Vol. 609, s. 682–693.
- 5 Finlayson-Pitts, Barbara J. & Pitts, Jr James N. 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. USA: Academic Press.
- 6 What is thermal desorption? E-kirja. Markes international. <<https://www.markes.com/Resources/What-is-analytical-thermal-desorption.aspx>> Luettu 11.4.2019.
- 7 Unity 2™ Operators' Manual. 2012. Version 1.5. Markes International. <http://www.ingenieria-analitica.com/downloads/dl/file/id/823/product/61/qui_1057_unity_2_operators_manual.pdf> Luettu 8.5.2019.
- 8 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2008. *Laboratorion analyysitekniikka*. 5.–6. Painos. Helsinki: Edita.
- 9 Ketola, Raimo; Kostianen, Risto; Kotiaho, Tapio & Vainiotalo, Pirjo (toim.). 2010. *Massaspektrometrian perusteet*. Helsinki: Hakapaino.
- 10 Deliverable 3.17. Updated Measurement Guideline for NOx and VOCs. 2018. ACTRIS. < https://www.actris.eu/Portals/46/Documentation/actris2/Deliverables/public/WP3_D3.17_M42.pdf?ver=2018-11-12-143115-077> Luettu 28.5.2019.
- 11 Hellén H. 2006, *Source and concentrations of volatile organic compounds in urban air (VOCs)*, PhD. Thesis, Finnish Meteorological Institute Contributions 56.

Standardiliuoksien ja putkistandardien pitoisuudet

Standardiliuosten pitoisuudet (µg/ml)						
Yhdiste	A	B	C	D	E	F
Asenaftteeni	0,10	0,48	2,39	4,78	9,55	19,10
Aseneftyleeni	0,19	0,97	4,84	9,68	19,36	38,72
Antraseeni	0,01	0,05	0,24	0,49	0,97	1,94
Bentso(a)antraseeni	0,01	0,05	0,24	0,49	0,97	1,94
Bentso(a)pyreeni	0,01	0,05	0,23	0,46	0,91	1,82
Bentso(b)fluoranteeni	0,02	0,10	0,49	0,97	1,95	3,89
Bentso(k)fluoranteeni	0,01	0,05	0,24	0,48	0,97	1,93
Bentso(g,h,i)peryleeni	0,02	0,10	0,48	0,97	1,93	3,87
Kryseeni	0,01	0,05	0,24	0,48	0,97	1,94
Dibentso(ah)antraseeni	0,02	0,10	0,48	0,96	1,93	3,86
Fluoranteeni	0,02	0,10	0,49	0,97	1,94	3,88
Fluoreeni	0,02	0,10	0,49	0,97	1,94	3,88
Indeno(1,2,3-CD)pyreeni	0,01	0,05	0,25	0,50	1,00	2,01
Naftaleeni	0,10	0,48	2,41	4,82	9,64	19,28
Fenantraani	0,01	0,05	0,24	0,48	0,97	1,93
Pyreeni	0,01	0,05	0,24	0,47	0,94	1,88
Tolueeni	0,43	2,16	10,81	21,63	43,25	86,50

Putkistandardien pitoisuudet (ng/adsorbenttiputki)						
Yhdiste	A	B	C	D	E	F
Asenaftteeni	0,48	2,39	11,94	23,88	47,75	95,50
Aseneftyleeni	0,97	4,84	24,20	48,40	96,80	193,60
Antraseeni	0,05	0,24	1,21	2,43	4,85	9,70
Bentso(a)antraseeni	0,05	0,24	1,22	2,43	4,86	9,72
Bentso(a)pyreeni	0,05	0,23	1,14	2,28	4,55	9,10
Bentso(k,b,j)fluoranteeni	0,15	0,73	3,64	7,28	14,55	29,10
Bentso(g,h,i)peryleeni	0,10	0,48	2,42	4,84	9,67	19,34
Kryseeni	0,05	0,24	1,21	2,42	4,84	9,68
Dibentso(ah)antraseeni	0,10	0,48	2,41	4,82	9,64	19,28
Fluoranteeni	0,10	0,49	2,43	4,86	9,71	19,42
Fluoreeni	0,10	0,49	2,43	4,86	9,71	19,42
Indeno(1,2,3-CD)pyreeni	0,05	0,25	1,26	2,51	5,02	10,04
Naftaleeni	0,48	2,41	12,05	24,10	48,20	96,40
Fenantraani	0,05	0,24	1,21	2,42	4,83	9,66
Pyreeni	0,05	0,24	1,18	2,35	4,70	9,40
Tolueeni	2,16	10,81	54,06	108,13	216,25	432,50