



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Kimmo Rutanen

# Permeaatiouunin käyttöönotto ja standardin ISO 16000-9 mukaisen kammiomenetelmän validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

2.12.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Kimmo Rutanen Permeaatiouunin käyttöönotto ja standardin ISO 16000-9 mukaisen kammiomenetelmän validointi 33 sivua 2.12.2019
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	laboratorioanalytiikka
Ammatillinen pääaine	
Ohjaajat	Lehtori Miika Kuivikko Asiantuntija Katri Leino
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Työterveyslaitoksen Työympäristölaboratorioiden kemian laboratorioon. Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön Vici Dynacalibrator 345 -permeaatiouuni ja käyttää sitä ISO 16000-9:n kammiomenetelmän validointiin tolueenilla (CAS 108-88-3) ja n-dodekaanilla (CAS 112-40-3).</p> <p>Permeaatiouunin käyttöönottoon kuului putkitusten tekeminen uunia varten sekä kantokaasuna käytetyn paineilman kosteuspitoisuuden tarkistaminen. Työn sivuotteena syntyi muutamia laboratorioteknisiä ratkaisuja, joita voidaan hyödyntää mm. VOC-standardien valmistuksessa, kantokaasun kosteuden mittauksessa sekä kammioiden ilmankierron tutkimisessa.</p> <p>Kammioiden validointia ei saatu suoritettua alkuperäisen suunnitelma mukaisesti, koska permeaatiouunissa käytettävät permeaatioputket oli kalibroitu väärälle permeaationopeudelle. Mittausjärjestelyt saatiin kuitenkin tehtyä valmiiksi, joten varsinaisten validointi mitausten tekeminen on yksinkertaista tämän työn antaman mallin pohjalta.</p> <p>Kammioiden saantokokeiden mittaukset suoritettiin ajamalla niiden läpi kammion koon mukaan virtausnopeudella 1 tai 2 l/min tolueenia tai n-dodekaania sisältävää kalibroitikaasua. Kammion ulostuloilmasta otettiin näytteet 24, 48 ja 72 tunnin jälkeen imupumpulla Tenax TA -adsorbenttiputkiin. Putket analysoitiin termodesorptio-kaasukromatografia-massaspektrometria -yhdistelmämenetelmällä.</p> <p>Mittaukset tehtiin kahdelle eri tyyppiselle kammiolle, joista toinen läpäisi standardin ISO 16000-9 asettaman 80 %:n saantovaatimuksen tolueenin ja n-dodekaanin osalta 72 tunnin kestoisessa saantokokeessa. Toinen kammiosta ei läpäissyt saantokoetta n-dodekaanin osalta. Tämän kammion ilmankiertoa yritettiin parantaa lisätuulettimella, mutta tällä järjestelyllä ei ollut vaikutusta mitattuihin saantoihin.</p> <p>Työssä tutkittiin myös käytettyjen Tenax TA -keräimien käyttömäärien vaikutusta niiden adsorptiokykyyn. Saatujen tulosten perusteella keräinten adsorptiokyvyssä ei havaittu muutosta tutkituilla 5,10, 20 ja 30 käyttökertamäärillä.</p>	
Avainsanat	Permeaatiouuni, materiaaliemissiotestaus, ISO 16000-9, Tenax TA

Author Title	Kimmo Rutanen Commissioning of Calibration Gas Generator and Validation of ISO 16000-9 Chamber Method.
Number of Pages Date	33 pages 2 December 2019
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Professional Major	
Instructors	Miika Kuivikko, Senior Lecturer (Metropolia University of Applied Sciences) Katri Leino, Specialist (Finnish Institute of Occupational Health)
<p>This bachelor thesis study was carried out at the Finnish Institute of Occupational Health Work Environment Chemistry Laboratory. The aim of this study was commissioning of Vici Dynacalibrator model 345 calibration gas generator and using it to validate standard ISO 16000-9 emission chamber method with toluene (CAS 108-88-3) and n-dodecane (CAS 112-40-3).</p> <p>Commissioning calibration gas generator includes plumbing work for calibration gas generator and measuring moisture content of pressurized air which was used as carrier gas. As a by-product of the work some laboratory technical solutions which could be used among other things for preparation of VOC-standards, measuring moisture content of carrier gas and studying air circulation in chambers, were created.</p> <p>Validation of chambers could not be done as planned because permeation tubes used in calibration gas generator were calibrated to wrong permeation rate. However, measuring arrangements could be finished, so making actual validation measurements would be simple using examples of this work.</p> <p>Recovery test measurements of chambers were accomplished by running through them current of calibration gas containing toluene or n-dodecane at flow rate 1-2l/min depending on size of chamber. Samples were taken in the exhaust air of the chamber after 24, 48 and 72-hour time period using suction pump and Tenax TA -adsorbent tubes. Tubes were analyzed using Thermal desorption-Gas chromatography-Mass spectrometry-combination method.</p> <p>Measurements were done to two different types of chambers. One of them passed standard ISO 16000-9 80% recovery requirement for both toluene and n-dodecane in 72h lasting recovery test. Another one did not pass n-dodecane recovery requirement. Air circulation of this chamber was tried to improve by using external fan. However, this arrangement did not have any effect on measured recoveries.</p> <p>Adsorption capacity of Tenax TA -tubes in different parts of their life cycle was studied. No differences were found using 5,10, 20 and 30 times used tubes.</p>	
Keywords	Calibration gas generator, Material emission testing, ISO 16000-9, Tenax TA

## Sisällys

### Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Materiaalien emissiotestaus	2
2.1	Rakennusmateriaalien emissiot	2
2.2	Materiaaliemissiotestausstandardit	2
2.3	Emissionäytteiden keräys	4
3	Tenax TA -adsorbentin lämmönkestävyys	5
3.1	Tenax TA -keräimet	5
3.2	Termodesorptio-menetelmä	6
4	Tutkimusjärjestelyt	7
4.1	Permeaatiouuni	7
4.1.1	Permeaatio	8
4.1.2	Permeaatioputki	8
4.1.3	Kantokaasu	9
4.1.4	Vici Dynacalibrator 345 -permeaatiouuni	12
4.1.5	Jälkisplitteri	13
4.2	Näytteenotto	15
4.3	Näytteiden analysointi	17
4.4	Tulosten analysointi	17
5	Validointi	18
5.1	Saantokokeet	18
5.2	Termodesorptioputkien käyttökertojen vaikutus adsorptiokykyyn	19
6	Tulokset ja niiden tarkastelu	20
6.1	Saantokokeet	20
6.1.1	Kammio 1	21
6.1.2	Kammio 2	25

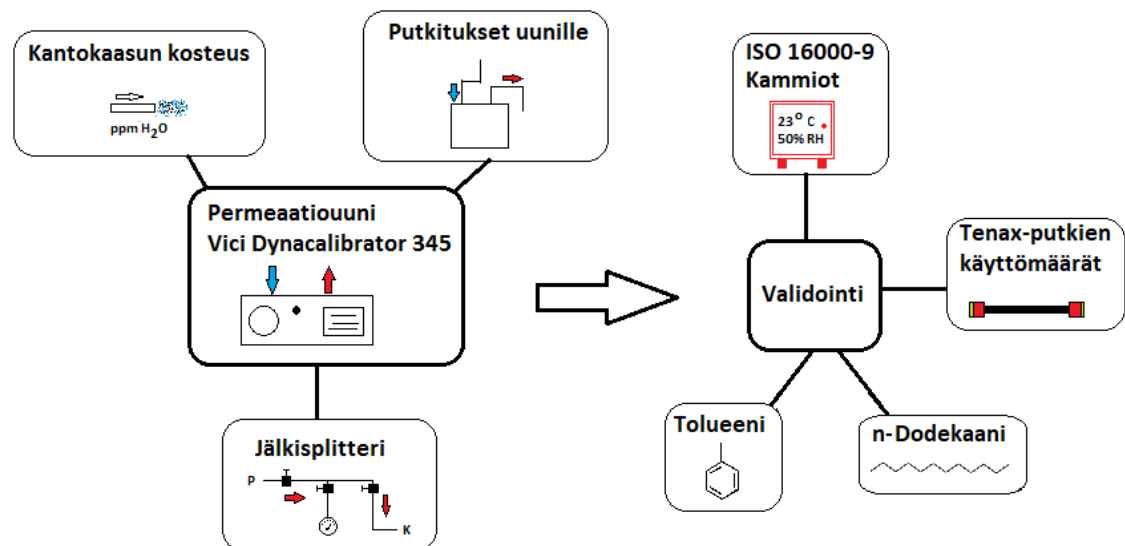
6.2	Termodesorptioputkien käyttökertojen vaikutus adsorptiokykyyn	26
7	Johtopäätökset	28
	Lähteet	31

## Lyhenteet

CLIMPAQ	Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality, aistinvaraisen arvioinnin testikammio
DPPO	Diphenyl-p-phenylene oxide, difenyyli-p-fenyleenioksidi on hyvin lämpöä-kestävä polymeeri
EN	European Standards, eurooppalaiset standardit
GC	Gas Chromatography, kaasukromatografia
HDPE	High Density Polyethylene, korkeatiheksinen polyeteeni
ISO	International Organization for Standardization, kansainvälinen standardoinnin keskusjärjestö
MS	Mass Spectrometry, massaspektrometria
PTFE	Polytetrafluoroethylene, polytetrafluorieteeni on kemiallisesti erittäin inertti fluoropolymeeri
SFS	Suomen Standardoimisliitto, Suomen standardoinnin keskusjärjestö.
TD	Thermal Desorption, termodesorptio
TXIB	2,2,4-trimethyl-1,3-pentadioldi-isobutyrate, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolidi-isobutyraatti, muovinpehmitin
VOC	Volatile Organic Compounds, haihtuvat orgaaniset yhdisteet
VVOC	Very Volatile Organic Compounds, helposti haihtuvat orgaaniset yhdisteet

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Työterveyslaitoksen Työympäristölaboratorioiden kemian laboratorioon, jossa osana palvelutoimintaa tehdään muun muassa rakennusmateriaalien M1-luokituksen vaatimia emissiotestauksia. Rakennusmateriaalien emissiotestauksen kemiallisiin tutkimuksiin käytetään International Organization for Standardization (ISO) 16000-9:2006:een [1] ja Suomen Standardoimisliitto (SFS) - European Standards (EN) 16516:2017:ään [2] perustuvaa kammiomenetelmää. [3.] Työn virtauskaavio on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Työn virtauskaavio

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa käyttöön Vici Dynacalibrator 345 -permeaatiouuni ja käyttää sitä kammiomenetelmän validoinnissa, joka toteutettiin tekemällä standardin ISO 16000-9 määrittämät saantokokeet tolueenia ja n-dodekaania sisältävillä kalibrointikaasuilla. Tunnetun konsentraatioiset kalibrointikaasut tuotettiin permeaatiouunilla, käyttäen sertifioituja permeaatioputkia.

## 2 Materiaalien emissiotestaus

### 2.1 Rakennusmateriaalien emissiot

Rakennusmateriaalien emissioilla tarkoitetaan niistä haihtuvia kemiallisia yhdisteitä. Jotkut näistä yhdisteistä aiheuttavat haju- ja terveyshaittoja. Sisäilman laadun kannalta merkityksellisimpiä ovat erilaiset orgaaniset yhdisteet, kuten haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC), sekä epäorgaanisista yhdisteistä ammoniakki. Monia näistä yhdisteistä käytetään rakennusmateriaalien ominaisuuksien muokkaamiseen ja parantamiseen. Tyypillisiä rakennusmateriaalien päästölähteitä ovat esimerkiksi erilaiset muoveissa käytetyt pehmittimet ja maalien ohenteet. [4.]

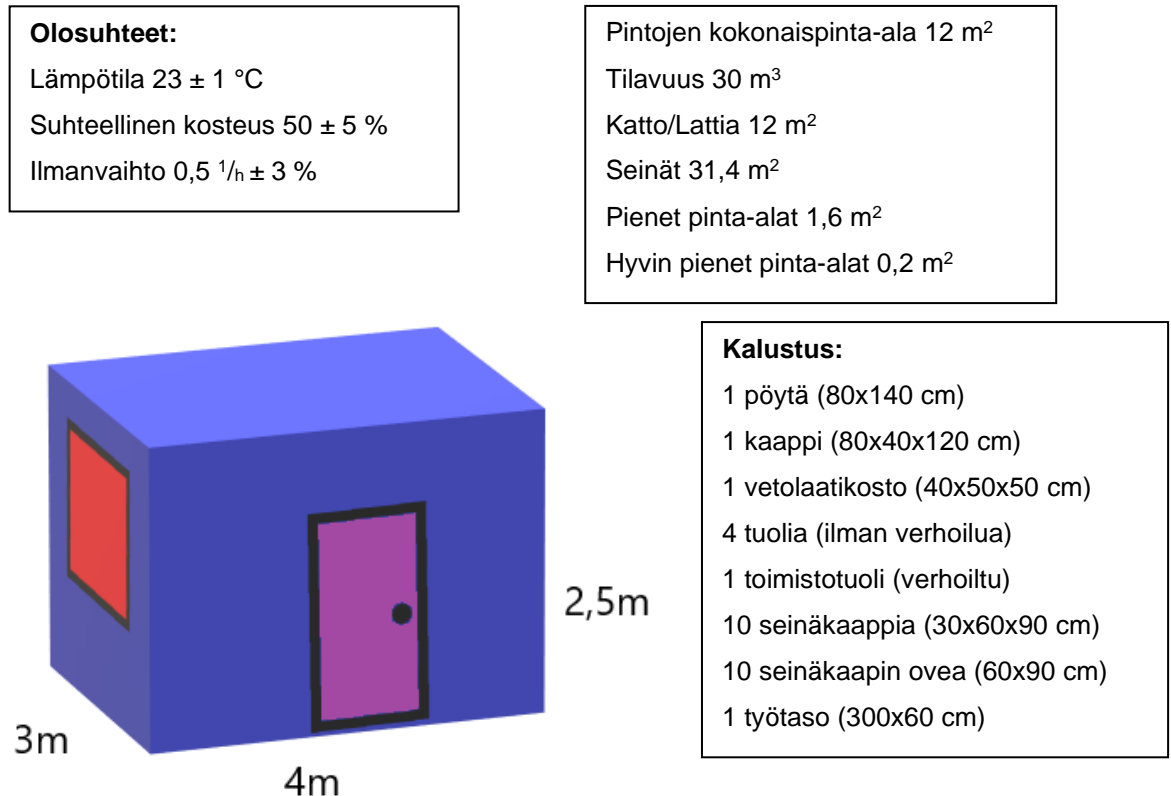
Materiaaliemissiotestausstandardien ISO 16000-9:2006 ja EN 16516:2017 mukaan VOC-yhdisteitä ovat ne orgaaniset yhdisteet, jotka eluoituvat n-heksaanin ja n-heksadekaanin välillä. Näiden lisäksi VOC-alueeseen on sisällytetty myös 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentadiolidi-isobutyraatti (TXIB), sekä eräitä erittäin haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (VVOC) standardin EN 16516 liitteen G mukaisesti. VOC-yhdisteet analysoidaan termodesorptio-kaasukromatografi-massaspektrometrillä (TD-GC-MS) standardin ISO 16000-6:2011 mukaisella analyysimenetelmällä. Kolonnina käytetään tällöin lähes poolitonta 5 % fenyyli- / 95 % metyylipolysiloksaani-kapillaarikolonnia. [1, s. 1; 2, s. 22-23.]

### 2.2 Materiaaliemissiotestausstandardit

Materiaaliemissioiden tutkimiseen käytettävä kammiotekniikka perustuu standardiin ISO 16000-9:2006, jota uudempi eurooppalainen standardi EN 16516:2017 täydentää ja tarkentaa. Standardi SFS-EN 16516:2017 on eurooppalaisen standardin EN 16516 Suomessa kansalliseksi standardiksi hyväksytty versio. Siinä määritellään kriteerit rakennusmateriaalien sisältämien vaarallisten yhdisteiden emissioiden tutkimiseen vakioidulla kammiotekniikalla. Standardi pohjautuu kansainväliseen sisäilma-analytiikan standardisarjaan ISO 16000, joista tämän opinnäytetyön osalta oleelliset ovat ISO 16000-6 ja ISO-16000-9. [2, s. 7.]



Standardoitu materiaaliemissiotestaus perustuu vakioituun mallihuoneeseen (kuva 2), jonka perusteella voidaan suhteuttaa tutkittavista materiaaleista valmistettujen näytekapaleiden pinta-ala testauksessa käytettävän emissiokammion tilavuuteen ja näin säilyttää mallihuoneen mittasuhteet. Näin erikokoisilla kammiolla tehdyt mittaukset ovat vertailukelpoisia keskenään. [2, s. 14-15.]



Kuva 2. Standardin EN 16516:2017 mukainen mallihuone ja sen olosuhteet. Huoneen kalustus on M1-protokollan mukainen. [2, s. 14-15; 5, s. 6-8.]

Näytekappaleen pinta-ala suhteutetaan testikammion tilavuuteen kuormituskertoimen avulla. Kullakin materiaalityypillä on oma kuormituskertoimensa, josta voidaan johtaa ominaisilmavirta (taulukko 1). Ominaisilmavirta on latauskertoimen ja ilmanvaihtokertoimen suhde.

Taulukko 1. Standardista EN 16516:2007 johdetut kuormituskertoimet materiaalityypeittäin. [2, s. 14-15; 5, s. 6-8.]

Testattavan materiaalin käyttökohde	Pinta-ala (m <sup>2</sup> )	Kuormituskerroin (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Ominaisilmavirta m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> h)
Lattia/Katto	12	0,4	1,25
Seinä	31,4	1	0,48
Pienet pinta-alat	1,6	0,05	9,4
Erittäin pienet pinta-alat	0,2	0,007	71

Näytekappaleille on omat valmistusmenetelmänsä sen mukaan, mihin käyttöön ne on tarkoitettu. Kappaleet tehdään aina sen käyttökohteen mukaan, jolla on suurin kuormituskerroin. Lisäksi valmistuksessa pyritään käyttämään suurinta paksuutta ja menekkiä. Näin voidaan mallintaa huonointa mahdollista tilannetta emissioiden suhteen. Jotkut tuotetyypit kuten maalit, tarvitsevat erillisen alustan testikappaleen valmistusta varten. Alustana käytetään lähes aina inerttiä materiaalia, kuten lasista tai ruostumattomasta teräksestä valmistettua levyä. [5, s. 8-16.]

### 2.3 Emissionäytteiden keräys

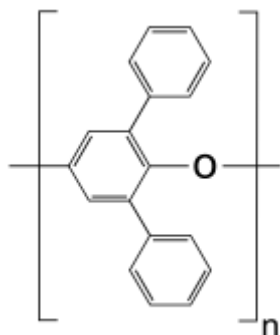
Standardien ISO 16000-9 ja EN 16516 mukaisesti voidaan mitata joko lyhyen tai pitkän aikavälin emissioita. Lyhyen aikavälin emissio määritetään kolmen vuorokauden kuluttua näytekappaleen valmistuksesta ja pitkän aikavälin emissiot 28 vuorokauden kuluttua. Jos näytekappaleita ei vanhenneta koko mittausjakson ajan emissiokammiossa, voidaan niitä standardin ISO 16000-9 mukaisesti vanhentaa vastaavissa olosuhteissa myös ns. vanhennuskammiossa- tai kaapissa. Jos näytekappaletta vanhennetaan muualla kuin emissiokammiossa, kappale tulee asettaa kammioon vähintään kolmevuorokautta ennen emissionäytteenottoa.

Emissionäytteenotossa kammion läpivirtausilmasta imetään kalibroidulla imupumpulla tunnettu määrä ilmaa keräimen läpi. VOC-emissionäytteenotossa tyypillinen näytekokoo on 1–5 dm<sup>3</sup>:n imuvirtauksella 50–200 cm<sup>3</sup>/min kerättynä. Näytteenoton jälkeen keräimet tulpataan hyvin ja ne analysoidaan TD-GC-MS-tekniikalla.

### 3 Tenax TA -adsorbentin lämmönkestävyys

#### 3.1 Tenax TA -keräimet

Tenax TA on kaupallinen difenyyli-p-fenyleenioksidi-polymeerin (DPPO) (kuva 3), jota käytetään standardin ISO 16000-6 mukaisessa VOC-analytiikassa. Sen adsorptiopinta-ala on verraten pieni ( $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), minkä takia myös VOC-yhdisteiden absorptiokapasiteetti on pieni verrattuna esim. hiiliadsorbenttiin. Tenax TA kestää erinomaisesti korkeita lämpötiloja ja se saadaan puhdistettua kuumentamalla erittäin puhtaaksi (tausta alle 1 ng). Kemiallisilta ominaisuuksiltaan se on inerttiä, vaikka mm. otsoni, typenoksidit ja muut voimakkaat hapettimet pystyvät sen hajottamaan. Tenax TA:n adsorboituneet yhdisteet voidaan helposti desorboida käyttämällä korotettua lämpötilaa. [6, s. 136-138.]



Kuva 3. Difenyyli-p-fenyleenioksidi-polymeerin (DPPO) rakenne. [7.]

VOC-yhdisteiden näytteenkeräykseen käytetään metallista tai lasista valmistettua putkea (kuva 4), joka on täytetty Tenax TA -jauheella. Tässä työssä käytettiin Markes International Ltd:n ruostumattomasta teräksestä valmistettuja Tenax TA -putkia, jotka täyttävät standardin ISO 16000-6 vaatimukset. Putki suljetaan molemmista päistä messinkisillä kierrelähtimillä, joiden sisällä on polytetrafluorieteeni (PTFE) -tiiviste. [8.]

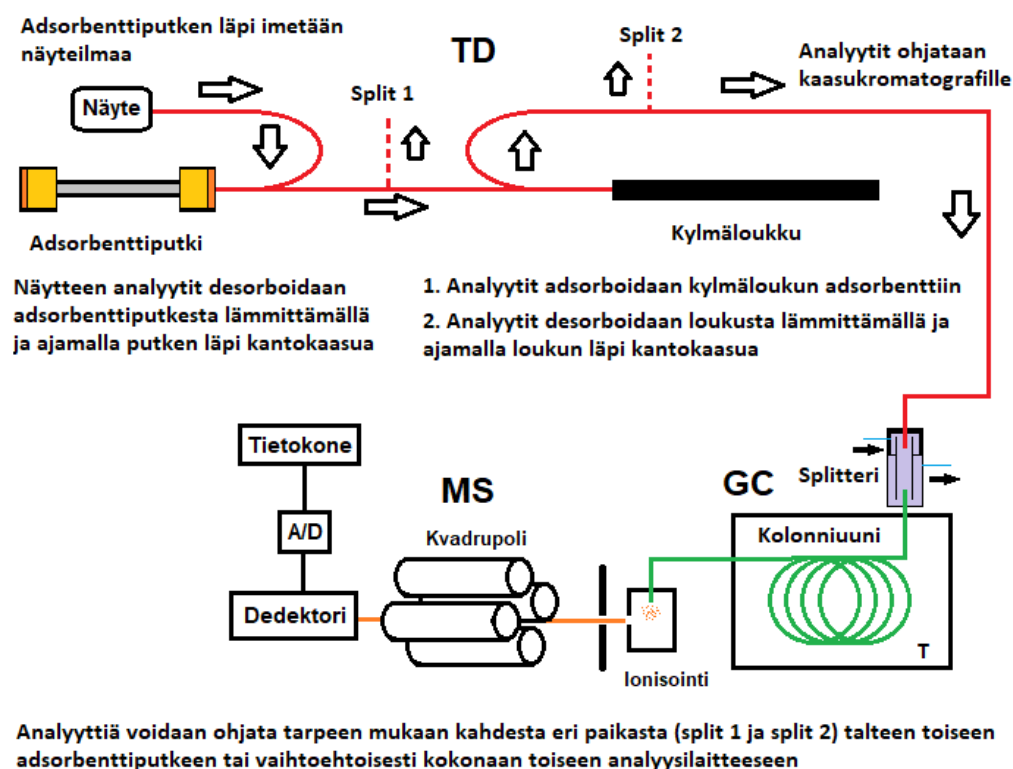


Kuva 4. Markesin Tenax TA-putki [8.]

Tenax TA -putkien luvataan kestävän noin 100 käyttökertaa. Ennen näytteenkeräystä termodesorptioputket puhdistetaan kuumentamalla niitä 40–60 min 300 °C:ssa kuivassa typpivirtauksessa. Putkien kuntoa tarkkaillaan seuraamalla Tenax TA:n hajoamistuotteiden, pääasiassa bentsaldehydin, asetofenonin ja bentsoehapon pitoisuuksia putkissa.

### 3.2 Termodesorptio-menetelmä

Termodesorptio on erityisesti VOC-analytiikassa käytettävä näytteenkäsittelytekniikka, jossa näyteputkeen adsorboituneet analyytit desorboidaan kuumentamalla putkea ja ajamalla sen läpi inerttiä kantokaasua (esim. heliumia). Nykyaikaisissa termodesorptiolaitteissa käytetään kaksi vaiheista prosessia, jonka ensimmäisessä vaiheessa kantokaasun sisältämät analyytit kondensoidaan adsorbenttiä sisältävään kylmäloukkuun. Toisessa vaiheessa kylmäloukkuun absorboituneet analyytit desorboidaan lämmittämällä ja analysoidaan yleisimmin kaasukromatografia-massaspektrometri yhdistelmämenetelmällä (kuva 5). [9.]



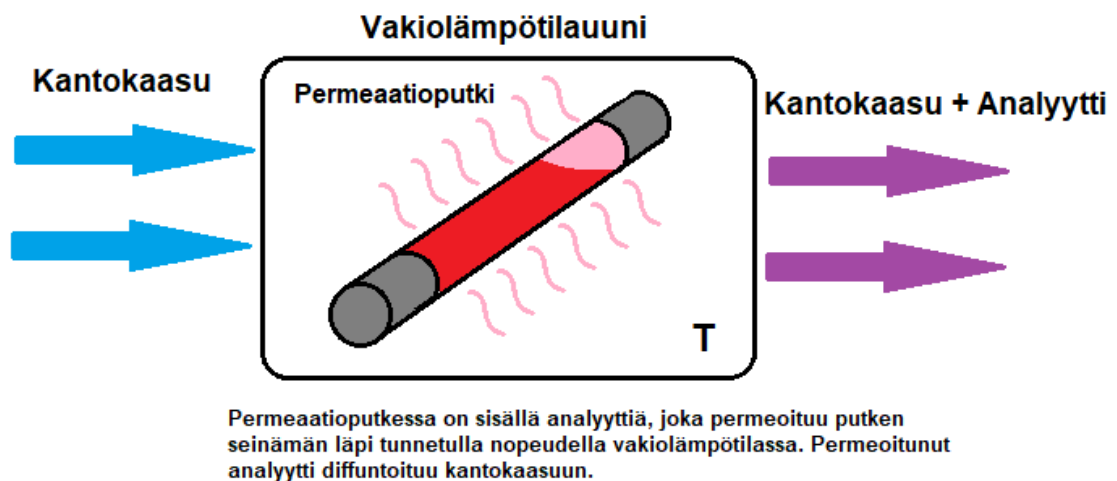
Kuva 5. Kaksivaiheinen termodesorptio yhdistettynä GC-MS-yhdistelmämenetelmään. [9; 10.]

Termodesorptiota käytetään yleensä kaasukromatografian konsentroivana esikäsittelymenetelmänä. Sillä saavutetaan mm. parempi herkkyys ja se on vähemmän työtä vaativa menetelmä, kuin esim. perinteinen analyttien adsorbointi aktiivihiliputkeen ja sitä seuraava liutinuutto. Menetelmän haittapuolena on hinta ja työläs standardien valmistus. [9; 10.]

## 4 Tutkimusjärjestelyt

### 4.1 Permeaatiouuni

Permeaatiouuni käsittää vähintään lämpötilakontrolloidun kammion permeaatioputkelle, sekä kantokaasun virtausmittarin. Permeaatiouunin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Permeaatiouunin toimintaperiaate.

Kehittyneemmissä malleissa voi olla useita kammiota, mikä mahdollistaa useampia analyyttejä sisältävät kalibrointikaasuseokset. Lisäksi uuneissa voi olla kammion jälkeinen laimennusyksikkö, joka mahdollistaa laajan käytettävän pitoisuusalueen analyylille.

#### 4.1.1 Permeaatio

Termodynamiikan lakien mukaisesti konsentraatioerot pyrkivät aina tasoittumaan. Jokaisella materiaalilla on tietty läpäisevyys kunkin läpi pyrkivän yhdisteen osalta. Tätä materiaalin läpäisevyyttä kutsutaan permeaatioksi. Permeaationopeudella tarkoitetaan nopeutta, jolla yhdiste läpäisee materiaalin. Permeaationopeus on voimakkaasti lämpötilariippuvainen, ja sitä voidaan arvioida kaavan 1 avulla, kun tiedetään kalibroitu permeaationopeus tunnetussa lämpötilassa. [11, s. 115-120.]

$$\lg P = \lg P_0 + 0,34(T - T_0) \quad (1)$$

jossa

$P$  = permeaationopeus systeemissä (g/min)

$P_0$  = kalibroitu permeaationopeus (g/min)

$T$  = systeemin lämpötila (K)

$T_0$  = kalibrointilämpötila (K)

#### 4.1.2 Permeaatioputki

Permeaatioputki on sopivasti analyyttiä läpäisevästä materiaalista valmistettu molemmista päistä tulpattu putki, joka sisältää puhdasta analyyttiä. Putken materiaalin tulisi olla mahdollisimman inerttiä, yleensä putken materiaalina käytetään fluoropolymeeriä esim. PTFE:tä. Kuvassa 7 on esitetty dodekaania sisältävä permeaatioputki.



Kuva 7. Permeaatioputki, joka on täytetty puhtaalla dodekaanilla.

Kun analyytin permeaationopeus putken läpi tunnetaan, voidaan tuottaa halutun konsentraatioista kalibrointikaasua kantokaasun virtausta säätämällä. Permeaation lämpötilariippuvuuden takia permeaatioputki on pidettävä tarkasti tunnetussa vakio­lämpötilassa, jotta kalibrointikaasun konsentraatio pysyisi vakiona.

Kunkin putken permeaationopeus voidaan määrittää yksinkertaisesti punnitsemalla putkea tunnetun ajan välein putken ollessa permeaatiouunissa tunnetuissa olosuhteissa. Putken massan pienenemisestä voidaan laskea permeaationopeus. Jos permeaationopeus on pieni, punnitsemisprosessi kestää kauan, minkä takia sertifioitujen permeaatioputkien valmistaminen on hidasta ja kallista.

#### 4.1.3 Kantokaasu

Kantokaasuna permeaatiouunissa käytetään yleensä puhdistettua paineilmaa tai typpeä. Kantokaasun tulee olla mahdollisimman puhdasta ja kuivaa. Kantokaasun kosteus häiritsee helposti permeaatiouunin virtausmittaria, ja epäpuhtaudet häiritsevät analyysin tarkkaa määrittämistä. [11, s. 120.]

Tässä työssä kantokaasuna käytettiin laboratorion paineilmaverkosta otettua puhdistettua paineilmaa. Käytössä olevan paineilman kosteutta tutkittiin ajamalla sitä tunnetulla virtausnopeudella (2 l/min) kosteusloukun läpi määrätty aika (3 vrk). Kosteusloukku (kuva 7) oli kuivatulla silikageelillä täytetty muoviputki. Putki punnittiin ennen ja jälkeen paineilman läpivirtauksen, jolloin massan noususta saatiin laskettua paineilman kosteuspitoisuus. Paineilman virtausnopeuden säätämiseen käytettiin Kytölän EH-2NR-H-rotametriä ja virtausnopeus mitattiin TSI 4043 H -virtausmittarilla kuivausloukun päästä. Mittausjärjestely on esitetty kuvassa 8 (virtausmittari ei näy kuvassa).



Kuva 8. Kosteudenmittaus laitteisto.

Mittausten perusteella paineilman kosteuden todettiin olevan liian suuri. Paineilman kuivaamiseksi rakennettiin improvisoitu silikageelikuivain, jonka rakenne on esitetty kuvassa 9. Kuivaimen perään liitettiin vielä Restekin Click-On-hiilivetyloukku, paineilman sisältämien epäpuhtauksien poistamiseksi.





Kuva 9. Paineilmankuivaimen sisäosa (oikea) ja paineilmakuivain (vasen). Kuivaimen pullo on paineen kestävää korkeatiheys-polyeteeniä (HDPE) ja se on täytetty osittain silikageelillä. Sisäosassa on vielä erillinen silikageelillä täytetty kosteusloukku.

Kuivaimen todettiin pudottavan paineilman kosteuden haluttuihin rajoihin. Kuivaimen silikageeli vaatii kuitenkin ajoittaista regenerointia, joten itsetehdyn kuivaimen tilalle vaihdettiin kaupallinen SMC:n IDG5-membraanikuivain, joka vaatii vähemmän ylläpitoa. Membraanikuivaimen kanssa käytettiin myös Restekin Click-On-hiilivetyloukku. Mitatut paineilman kosteudet on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Paineilman kosteusmittausten tulokset.

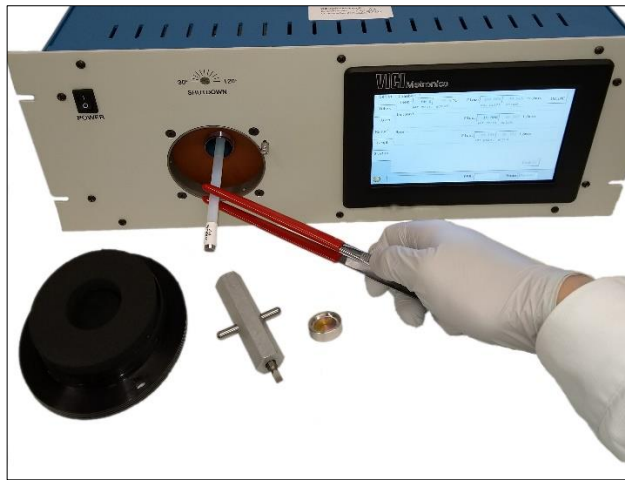
Paineilman kosteus	mg/m <sup>3</sup>	ppm
Ei kuivaimia	760	1000
Silikageelikuivain	12	16
Membraanikuivain	79	110

Tämän työn loppuvaiheessa paineilmalinjaston kompressorin yhteyteen lisättiin kuivainyksikkö, joka pudotti kosteuden niin alas, ettei sitä enää voitu mitata tällä menetelmällä.

Kuivatun silikageelin paino laski käytettäessä samaa mittausjärjestelyä, mikä tarkoitti, että silikageelin kosteudensitomiskyky ei ollut riittävä.

#### 4.1.4 Vici Dynacalibrator 345 -permeaatiouuni

Työssä käytettiin VICI Metronics Inc:n valmistamaa Dynacalibrator 345 -permeaatiouunia (kuva 10), joka on tarkoitettu yhtä analyyttiä sisältävän kalibroitikaasun valmistukseen.



Kuva 10. Permeaatioputken laittaminen Vici Dynacalibrator 345 -permeaatiouuniin.

Uniin kuuluu erillinen laimennusyksikkö, joka mahdollistaa analyytille laajan pitoisuusalueen. Permeaatiouunin virtauskaavio on esitetty kuvassa 11.

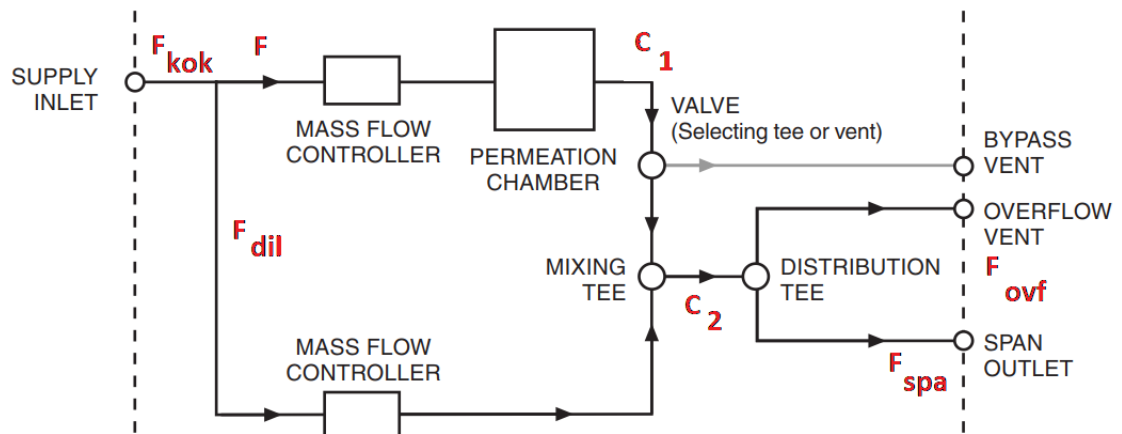


Figure 1: Model 345 plumbing schematic

Kuva 11. Vici Dynacalibrator 345 -permeaatiounin virtauskaavio (muokattu). [12, s. 2]

Kuvassa 11 esitetyt suureet

$F_{\text{kok}}$  = permeaatiouniin tulevan kaasun tilavuusvirta

$F$  = permeaatiokammion läpivirtaavan kaasun tilavuusvirta

$F_{\text{dil}}$  = laimennus kaasun tilavuusvirta

$C_1$  = permeaatiokammioista tulevan kaasun analyyttipitoisuus

$C_2$  = permeaatiounista ulostulevan kaasun analyyttipitoisuus

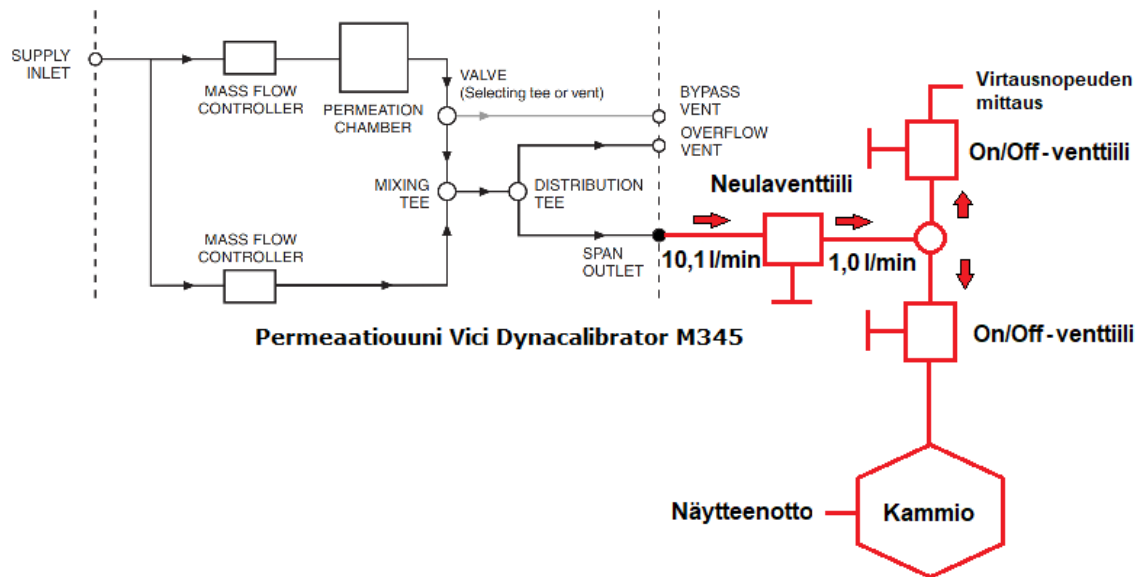
$F_{\text{spa}}$  = permeaatiounista ulostulevan kaasun tilavuusvirta

$F_{\text{ovf}}$  = permeaatiounin ylivuotoventtiilistä tuleva tilavuusvirta

Kuvassa 11 esitettyssä virtauskaaviossa näkyvän poistoventtiilin virtausta jouduttiin rajoittamaan, jotta päästiin haluttuun virtausnopeuteen uunista ulostulevan kalibrointikaasuvirtauksessa.

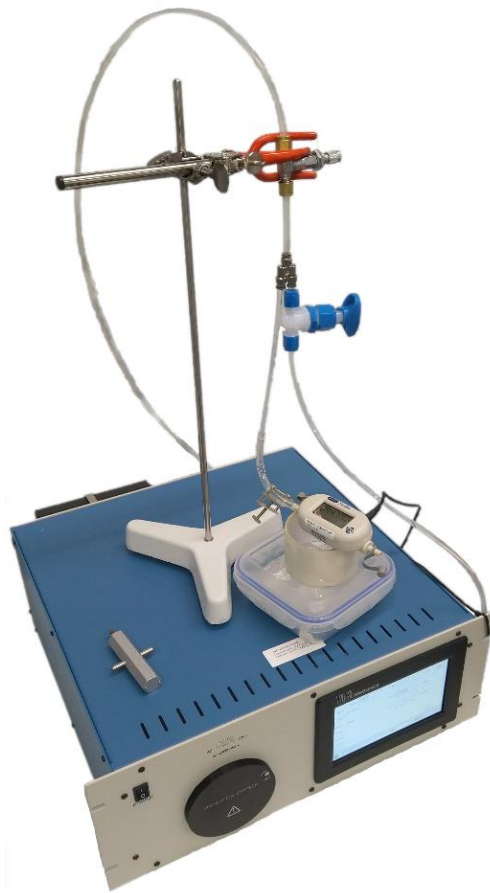
#### 4.1.5 Jälkisplitteri

Permeaatiouniin toimitetut permeaatioputket oli sertifioitu väärälle permeaationopeudelle, joten putkien permeaationopeus oli noin tuhatkertainen tavoiteltuun nopeuteen nähden. Koska uusien putkien saaminen on tämän opinnäytetyön aikataulun ulkopuolella, päätettiin alkuperäisten putkien kanssa käyttää jälkisplitteriä ja lyhyempää näytteen keräysaikaa. Kuvassa 12 on esitetty jälkisplitterin virtauskaavio.



Kuva 12. Jälkisplitterin virtauskaavio.

Jälkisplitterin tehtävän on ohjata permeaatiouunista tulevasta kalibrointikaasusta haluttu virtaus validoitavaan kammioon ja loput poistoon. Aluksi suunniteltiin käytettävän permeaatiouunin maksimivirtausnopeutta 20,1 l/min, josta ohjattaisiin kammioon 1–2 l/min. Käytännön kokeiluissa kuitenkin todettiin, ettei käytetty Restekin Click-On-hiilivetyloukku pystynyt syöttämään stabiilisti permeaatiouunin vaatimissa painerajoissa virtausta yli 10,5 l/min. Näin ollen permeaatiouunin virtaus päätettiin rajoittaa 10,1 l/min, josta kammioon ohjattiin 1–2 l/min. Kuvassa 13 on esitetty jälkisplitteri ja käynnissä oleva virtauksenmittaus.



Kuva 13. Permeaatiouuni, johon on asennettu jälkisplitteri. Kuvassa on käynnissä virtausnopeuden tarkistus.

Virtausnopeus kammioon tarkistettiin aina näytteenottosarjan aloittamisen ja lopettamisen jälkeen TSI 4043 H -virtausmittarilla. Analyyttiä sisältävää kaasua ei voitu ohjata virtausmittarin läpi, koska sen kemikaali kestävyydestä ei voitu varmistua.

#### 4.2 Näytteenotto

Kammioilman näytteenottoon käytettiin Markesin ACTI-VOC -imupumppua. Ennen ja jälkeen jokaisen näytteenoton pumpun virtaus tarkistettiin MesaLabs Defender 510-virtauskalibraattorilla (kuva 14).



Kuva 14. VOC-pumpun virtauksen tarkistus virtauskalibraattorilla.

Pumppua käytettiin aina vähintään viisi minuuttia ennen virtauksen tarkistamista, jotta virtaus ehti stabiloitua. Virtausnopeuden tarkistus tehtiin aina kolme kertaa ennen näytteenottoa ja yhden kerran näytteenoton jälkeen. Yksi tarkistuskerta koostui kymmenestä osamittauksesta. Näytteenotto suoritettiin imemällä pumpulla ilmaa kammiosta virtausnopeudella 0,1 l/min VOC-keräimen läpi 10 minuutin ajan (kuva 15).



Kuva 15. Näytteenotto kammiosta VOC-keräimeen imupumpulla. Teippirulla pitää pumpun staabiilisti pystyasennossa.

Jokaisesta aikapisteestä otettiin kaksi rinnakkaista näytettä erillisiin keräinputkiin. Keräinputket suljettiin huolellisesti messinkisillä tulpilla ja varastoitiin jääkaappiin odottamaan analysoimista.

#### 4.3 Näytteiden analysointi

Näytteet analysointiin Agilentin 7890 GC - 5977B MSD -laitteistolla, jossa oli Markesin TD 100–termodesorptio-yksikkö (kuva 16).



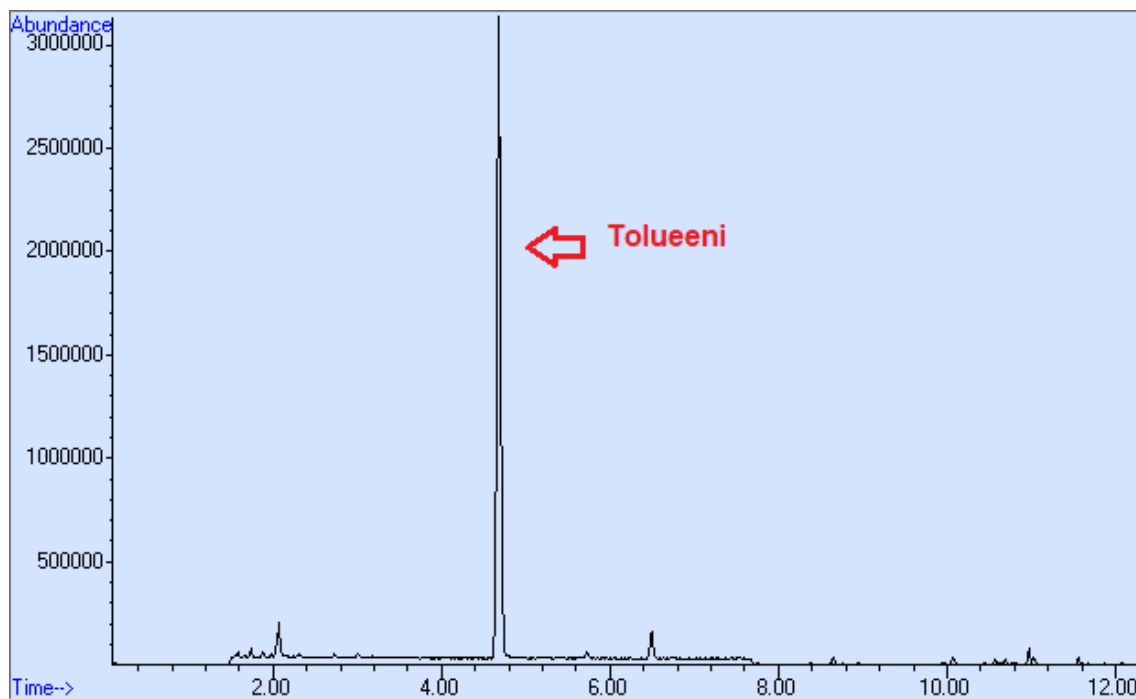
Kuva 16. Saantokokeiden näyteputkien analysoimiseen käytetty TD-GC-MS -laitteisto.

Käytetty analyysimenetelmä oli standardin ISO 16000-6 mukainen VOC-yhdisteille tarkoitettu akkreditoitu menetelmä. Itse analyysin suoritus ja standardien valmistus ei kuulu tällaisen opinnäytetyön piiriin.

#### 4.4 Tulosten analysointi

Näyteputkien tulosten analysointiin käytettiin Agilentin MSD ChemStation F.01.00.1903 -ohjelmistoa. Näytteen massapiikkien tunnistukseen käytettiin Wiley/NIST 17 -massaspektrikirjastoa, sekä puhdasta vertailuainetta. Kvantitointiin käytettiin puhtaalla

vertailuaineella tehtyä standardisuoraa. Kuvassa 17 on esitetty näytteen 7 kromatogrammi, jossa tolueenin piikki on merkitty punaisella nuolella.



Kuva 17. Näytteen 7 kromatogrammi.

Analysoinnin tuloksena saatiin kuhunkin VOC-keräimeen absorboituneen tolueenin tai n-dodekaanin massa, josta saatiin tarkasti tunnetun näytetilavuuden avulla laskettua tolueenin pitoisuus kammion ilmassa. Tolueenin syöttönopeus kammioon tunnettiin, joten tämän avulla voitiin laskea saanto.

## 5 Validointi

### 5.1 Saantokokeet

Standardi ISO 16000-9 määrittelee, että kammion syötettävän analyytin saanto on oltava vähintään 80 % 72 tunnin mittausjakson aikana [1, s. 6]. Saantoa tutkittiin syöttämällä kammioon tunnetulla virtausnopeudella kalibrointikaasua, joka valmistettiin permeaatio-uunilla tolueenista ja n-dodekaanista. Kammion poistoilmasta kerättiin nollanäyte ennen



kalibroitikaasun syötön aloitusta ja varsinainen näyte 72 tunnin jälkeen. Lisäksi ensimmäisissä mittausarjoissa kummallekin analyylille kerättiin ylimääräiset näytteet 24 tunnin ja 48 tunnin näytteet analyysin syötön aloittamisen jälkeen. Ylimääräisten näytteiden tarkoituksena oli arvioida tasapainotilan asettumista kammiossa. Oletuksena oli, että tasapainotila saavutettaisiin jo noin 24 tunnin kuluttua syötön aloittamisesta. Putkien absorboimat yhdisteet analysoitiin TD-GC-MS-menetelmällä. Saaduista tuloksista voitiin laskea saanto kammioista kerätyille analyyteille.

## 5.2 Termodesorptioputkien käyttökertojen vaikutus adsorptiokykyyn

Validoinnin puitteissa tutkittiin myös Tenax TA -putkien käyttömäärien vaikutusta niiden adsorptiokykyyn. Adsorptiokyvyn oletettiin heikkenevän adsorbentin ikääntymisen ja hajoamisen myötä. Mittauksia varten käytössä olevista keräimistä valittiin erikäyttökertamäärän putkia taulukon 3 mukaisesti.

Taulukko 3. Tutkittujen termodesorptioputkien käyttömäärät

Putkia (kpl)	Käyttömäärä (kerta)
4	6
4	10
4	20
4	25
4	30

Putkien läpi imettiin kalibroidulla näytteenottopumpulla permeaatiouunilla tuotettua n-dodekaania sisältävää kalibroitikaasua. Tätä mittausta varten rakennettiin erillinen laitteisto, jonka johdettiin kalibrointi kaasua virtausnopeudella 2 l/min. Rakennettu laitteisto ja käynnissä oleva mittaus on esitetty kuvassa 18.



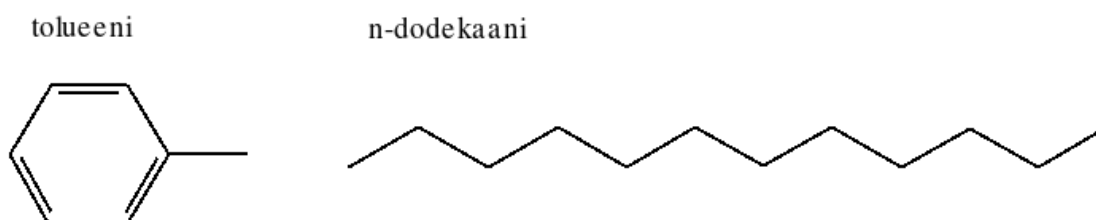
Kuva 18. Kalibrintikaasun konsentraation tarkistus.

Näytteitä kerättiin 10 minuutin ajan virtauksella 100 ml/min ja keräys tehtiin kahdelle putkelle kerrallaan. Putket liitettiin ensin pumppuihin ja vasta sen jälkeen laitteistoon. Järjestelyn tarkoituksena oli estää kalibrintikaasun virtaaminen putkien läpi ennen keräystä ja sen jälkeen.

## 6 Tulokset ja niiden tarkastelu

### 6.1 Saantokokeet

Saanto testattiin kahdesta erilaisessa kammiossa käyttäen kahta eri analyyyttiä: tolueenia (CAS 108-88-3) ja n-dodekaania (CAS 112-40-3). Molempien rakennekaavat on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Tolueenin ja n-dodekaanin rakennekaavat. [15, s. 657-658 & 370-371.]

Tolueeni ja n-dodekaani ovat poolittomia ja soveltuvat hyvin analysoitavaksi standardin ISO 16000-6 mukaisella menetelmällä. Molempien fysikaalisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Tolueenin ja n-dodekaanin fysikaalisia ominaisuuksia.

Ominaisuus	Tolueeni	n-Dodekaani	Huomioitavaa
Moolimassa (g/mol)	92,1	170,3	[14, s. 80-83.]
Tiheys nesteinä (g/cm <sup>3</sup> )	0,87	0,75	20°C [15, s. 657-658 & 370-371.]
Höyrynpaine (kPa)	2,8	0,018	20°C [16.]
Höyryntiheys	3,10	5,96	Ilma = 1,00 [17.]
Kiehumispiste (°C)	110,6	216,3	[17.]
Oktanoli/Vesi log P	2,73	6,10	[19; 18, s. 628-632.]

Kammiot ovat toimintaperiaatteeltaan samanlaisia, mutta eri valmistajien tekemiä ja rakennusratkaisuiltaan erilaisia. Kammion saanto kuvaa sink-efektin ja kammion ilman sekoittumisen vaikutusta kammion tasapainotilaan. Saannon ollessa 100 % kammiossa olevan näytekappaleen emissiot ovat tasapainossa kammion ulostuloilmasta mitattujen pitoisuuksien kanssa. Jos ilma sekoittuu huonosti, saattaa etenkin raskas analyysi jäädä kerroksiksi kammion sisällä. Analyysiä saattaa myös adsorboitua kammion rakenteisiin, jolloin puhutaan sink-efektistä [13, s. 662-664]. Nämä molemmat huonotavat kammion saantoa. Saannon mittauksissa tulee myös huomioida käytettyjen menetelmien mitausepävarmuudet.

Työssä oli alkuperin tarkoitus käyttää pitoisuutta noin 10 µg/m<sup>3</sup> molemmille analyyteille virtauksen ollessa 1 l/min pienille kammioille (120 l) ja 2 l/min isoille kammioille (250 l). Toimitetut permeaatioputket olivat kuitenkin vääränlaisia, joten päädyttiin käyttämään tolueenille pitoisuutta 424,88 µg/m<sup>3</sup> ja n-dodekaanille pitoisuutta 416,30 µg/m<sup>3</sup>. Näytteen keräysajat sovitettiin näihin korkeampiin pitoisuuksiin, jotta kerätyt määrät saatiin pysymään käytetyllä standardisuoralla.

#### 6.1.1 Kammio 1

Kammio 1 (kuva 20) on ruostumattomasta teräksestä valmistettu 120-litrainen emissiokammio, jossa on irrotettava kansi.



Kuva 20. Kammio 1 suljettuna (vasen) ja avattuna (oikea).

Kammion 1 tolueenilla ja n-dodekaanilla suoritettujen saantokokeiden tulokset on esitetty taulukoissa 4 ja 5. Saanto on kammioon syötetyn kalibrointikaasun laskennallisen analyttipitoisuuden ja ulostuloilmasta mitatun analyttipitoisuuden suhde. Saanto M on kammioon syötetyn kalibrointikaasun mitatun analyttipitoisuuden ja kammioon ulostuloilmasta mitatun analyttipitoisuuden suhde.

Tuotettujen dodekaania ja tolueenia sisältävien kalibrointikaasujen konsentraatio tarkistettiin samanlaisella mittausjärjestelyllä, jota käytettiin putkien käyttömäärin tutkimisessa (kuva 18). Näytteitä otettiin kummastakin kaasusta 2 kpl ja nollia 2 kpl. Tuloksien keskiarvo on ”Syöttö M”, jota on käytetty ”Saanto M”:n laskemiseen. Tuloksista on lisäksi vähennetty kammion alkutason pitoisuus tutkittavan analyytin osalta.

Taulukko 4. Kammio 1:n saantokokeiden tulokset tolueenilla.

Selitys	Ilmamäärä (l)	Pitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Syöttö ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto (%)	Syöttö M ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto M (%)
Tolueeni 24h	1,0	440	420	100 %	520	85 %
	1,0	450	420	110 %	520	87 %
Tolueeni 48h	1,0	390	420	92 %	520	75 %
	1,0	440	420	100 %	520	84 %
Tolueeni 72h	1,0	400	420	95 %	520	77 %
	1,0	440	420	100 %	520	84 %
Poistuma 72h	1,0	5	0	-	-	-
	1,0	4	0	-	-	-
Tolueeni 24h II	1,0	380	420	90 %	520	73 %
	1,0	430	420	100 %	520	83 %
Poistuma 24h II	1,0	10	0	-	-	-
	1,0	7	0	-	-	-

Taulukko 5. Kammio 1:n saantokokeiden tulokset n-dodekaanilla.

Selitys	Ilmamäärä (l)	Pitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Syöttö ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto (%)	Syöttö M ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto M (%)
Dodekaani 24h	1,0	39	420	9 %	460	9 %
	1,0	78	420	19 %	460	17 %
Dodekaani 48h	1,0	35	420	9 %	460	8 %
	1,0	82	420	20 %	460	18 %
Dodekaani 72h	1,0	44	420	10 %	460	10 %
	1,0	88	420	21 %	460	19 %
Poistuma 72h	1,0	6	0	-	-	-
	1,0	5	0	-	-	-
Dodekaani 24h II	1,0	31	420	8 %	460	7 %
	1,0	75	420	18 %	460	16 %
Poistuma 24h II	1,0	8	0	-	-	-
	1,0	9	0	-	-	-

Tuloksista voidaan havaita, että kammio 1 ei täytä standardin ISO 16000-9 vaatimuksia tolueenin ja n-dodekaanin saannolle, kun huomioidaan käytetyn analyysimenetelmän virheet (tolueeni 16 % ja n-dodekaani 14 %). Syyksi heikolle saannolle arveltiin riittämättömää ilmankiertoa kammion sisällä. Tuloksista voidaan havaita, että vuorokauden stabi-loitumisaika kalibrointikaasun syötön aloituksen jälkeen on riittävä tasaisen pitoisuuden saavuttamiseksi.

Kammion 1 ilmankiertoa kokeiltiin parantaa sijoittamalla sen sisälle itserakennettu akku-käyttöinen lisätuuletin (kuva 21). Akku oli mitoitettu siten, että tuuletin saatiin pyörimään hiljaisella nopeudella noin 72 tunnin ajan.



Kuva 21. Kammioon 1 asennettu akkukäyttöinen lisätuuletin.

Tuuletin sijoitettiin kammion pohjalle siten, että se estäisi raskaan analyytin jäämisen kerrokseksi kammion pohjalle. Kammion 1 lisätuulettimen kanssa mitatut saannot n-dodekaanille on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Kammio 1:n lisätuulettimen kanssa mitatut saantokokeiden tulokset n-dodekaanilla.

Selitys	Ilmamäärä (l)	Pitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Syöttö ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto (%)	Syöttö M ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto M (%)
Dodekaani 24h	1,0	21	420	5 %	460	5 %
	1,0	44	420	11 %	460	10 %
Dodekaani 48h	1,0	29	420	7 %	460	6 %
	1,0	56	420	13 %	460	12 %
Dodekaani 72h	1,0	25	420	6 %	460	6 %
	1,0	58	420	14 %	460	13 %
Poistuma 72h	1,0	6	0	-	-	-
	1,0	6	0	-	-	-

Mitattujen saantojen perusteella lisätuuletin ei vaikuttanut n-dodekaanin saantoihin. Kammion 1 puutteellinen ilmakierto ei näyttäisi olevan syynä huonoihin saantoihin. Kyseessä näyttäisi olevan sink-efekti.

### 6.1.2 Kammio 2

Kammio 2 (kuva 22) on 250-litrainen ruostumattomasta teräksestä valmistettu emisio-kammio, jossa on edestä avattava luukku.



Kuva 22. Kammio 2 suljettuna (vasen) ja avattuna (oikea). Vasemmanpuoleisessa kuvassa näkyy myös kammion erillinen kostutinyksikkö.

Kammiolle 2 tehtiin vastaavat saantokokeet tolueenilla ja n-dodekaanilla kuin kammiolle 1. Kokeiden tulokset on esitetty taulukoissa 7 ja 8.

Taulukko 7. Kammio 2:n saantokokeiden tulokset tolueenilla.

Selitys	Ilmamäärä (l)	Pitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Syöttö ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto (%)	Syöttö M ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto M (%)
Tolueeni 24h	1,0	440	420	100 %	440	100 %
	1,0	440	420	100 %	440	100 %
Tolueeni 48h	1,0	440	420	100 %	440	100 %
	1,0	440	420	100 %	440	100 %
Tolueeni 72h	1,0	440	420	100 %	440	100 %
	1,0	440	420	100 %	440	100 %
Poistuma 72h	1,0	0	0	-	-	-
	1,0	0	0	-	-	-

Taulukko 8. Kammio 2:n saantokokeiden tulokset n-dodekaanilla.

Selitys	Ilmamäärä (l)	Pitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Syöttö ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto (%)	Syöttö M ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto M (%)
Dodekaani 24h	1,0	290	420	71 %	330	89 %
	1,0	300	420	71 %	330	89 %
Dodekaani 48h	1,0	280	420	68 %	330	86 %
	1,0	290	420	70 %	330	88 %
Dodekaani 72h	1,0	290	420	71 %	330	89 %
	1,0	300	420	72 %	330	90 %
Poistuma 72h	1,0	2	0	-	-	-
	1,0	2	0	-	-	-

Mittaustulosten perusteella kammio 2 ei täyttä standardin ISO 16000-9 asettamaa vaatimusta n-dodekaanin saannoille, kun huomioidaan analyysimenetelmän virhe (14 % n-dodekaanille). Tolueenin osalta standardin saantovaatimus taas täyttyy.

## 6.2 Termodesorptioputkien käyttökertojen vaikutus adsorptiokykyyn

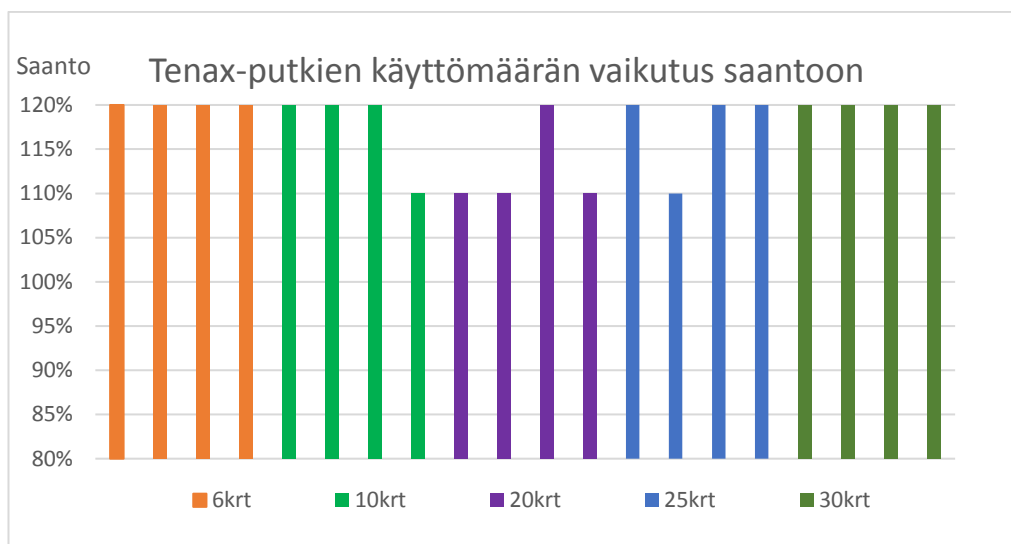
Termodesorptioputkien käyttömäärän vaikutusta niiden adsorptiokykyyn tutkittiin ime-mällä putkien läpi tunnetun konsentraatioista n-dodekaania sisältävää kalibrointikaasua. Testattujen eri käyttömäärien putkien saannot on esitetty taulukossa 9.



Taulukko 9. Tenax TA - putkien käyttö määrän vaikutus adsorptiokykyyn.

Selitys	Ilmamäärä (l)	Pitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Syöttö ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Saanto (%)
Käyttömäärä 6krt	1,0	490	420	120 %
	1,0	490	420	120 %
	1,0	490	420	120 %
	1,0	490	420	120 %
Käyttömäärä 10krt	1,0	490	420	120 %
	1,0	490	420	120 %
	1,0	480	420	120 %
	1,0	480	420	110 %
Käyttömäärä 20krt	1,0	480	420	110 %
	1,0	470	420	110 %
	1,0	480	420	120 %
	1,0	480	420	110 %
Käyttömäärä 25krt	1,0	480	420	120 %
	1,0	480	420	110 %
	1,0	480	420	120 %
	1,0	490	420	120 %
Käyttömäärä 30krt	1,0	490	420	120 %
	1,0	480	420	120 %
	1,0	490	420	120 %
	1,0	490	420	120 %

Mittaustulosten pohjalta piirrettiin pylväsdiagrammi (Kuva 23), jossa on esitetty saanto käyttö määrän funktiona. Pylväsdiagrammin avulla on helpompi hahmottaa saantojen eroja eri käyttö määräiden välillä.



Kuva 23. Tenax TA -putkien käyttömäärän vaikutus saantoon.

Tuloksista (kuva 23) voidaan nähdä, että putkien käyttömäärällä ei ole tämän suppean otoksen perusteella vaikutusta n-dodekaanin saantoon. Mitatut saannot ovat hämmästyttävän isoja, mikä johtuu varmasti siitä, että mittauslaitteiston ja permeaatiouunin välinen putkiyhteys oli lyhyt.

## 7 Johtopäätökset

Permeaatiouunin voidaan katsoa soveltuvan hyvin ISO 16000-9:n kammiomenetelmän saantokokeessa tarvittavien kalibrointikaasujen tuottamiseen. Tehdyissä saantokokeissa saatiin selkeitä eroja eri kammiomallien välille. Käytetyt analyytit tolueeni ja n-dodekaani (kuva 19) olivat fysikaalisilta ominaisuuksiltaan erilaisia (taulukko 4), mikä tuli esiin saaduissa mittaustuloksissa.

Tolueeni on aromaattinen hiilivety ja n-dodekaani on puolestaan alifaattinen suoraketjuinen hiilivety. Molemmat ovat vahvasti poolittomia, mikä näkyy suurena oktanoli/vesi jakautumiskertoimena. Tolueeni on matalammat kiehumispisteensä ja suuremman höyrönpaineensa ansiosta helpommin haihtuvaa kuin n-dodekaani. n-dodekaani on höyrystyneenä noin kaksi kertaa tolueenia tiheämpää ja noin kuusi kertaa tiheämpää kuin ilma. Nämä ominaisuudet aiheuttavat sen, että n-dodekaani on huomattavasti herkempi adsorboitumaan erilaisten materiaalien pinnalle (sink-efekti). Se myös diffundoituu

huonommin kaasufaasissa. Emissiokammioiden validointia ajatellen n-dodekaani on huomattavasti haastavampi analyytti kuin tolueeni.

Käytetyn TD-GC-MS-analyysimenetelmän virhe on tolueenille noin 16 %:a ja n-dodekaanille 14 %:a Tenax TA -putkia käytettäessä. Muita virheitä saatuihin tuloksiin aiheuttavat käytetyt näytteenottopumput, permeaatiouunin virtaussäätimet, uunin lämpötilansäädin permeaatioputkien permeaationopeuden poikkeamat, sekä käytetyn analyysimenetelmän mittausepätarkuus. Kantokaasun ilmamäärään aiheuttavat virhettä paineilmalinjaston paine- ja virtausvaihtelut, mitkä korostuvat käytetyillä suurilla virtausnopeuksilla.

Kantokaasun ilmamäärän virhettä voidaan pienentää yksinkertaisesti pienentämällä kantokaasun virtausta. Käytännössä tämä on mahdollista vain käyttämällä permeaatiouunissa permeaatioputkia, jotka sertifioitu pienemmälle permeaationopeudelle. Näytteenottopumpuista aiheutuvaa virhettä voidaan taas pienentää käyttämällä pidempää keräysaikaa. Permeaatiouunin virtaussäätimien virhettä voidaan pienentää käyttämällä puhtaampaa kantokaasua ja alhaisempaa virtausnopeutta. Permeaatiouunin lämpösäätimen virhettä voidaan taas pienentää pitämällä laboratorion olosuhteet mahdollisimman vakioina. Käytetyn analyysimenetelmän virhettä voidaan pienentää ajoparametreja optimoimalla ja kehittyneempää laitteistoa käyttämällä.

Kammiossa 1 tiedettiin olevan ongelmia mm. ilmanvirtauksen ja kammion materiaalin kanssa, mikä näkyi myös saantokokeissa erityisesti n-dodekaanin heikkona saantona. Ilmankiertoa kammiossa yritettiin parantaa laittamalla kammion sisälle erillinen tuuletin. Tämä ei kuitenkaan parantanut mitattuja saantoja. Kyseessä näyttäisi olevan sink-efekti, jossa mitattavat yhdisteet adsorboituvat kammion rakenteisiin. Kammio 1 ei täytä standardin ISO 16000-9 asettamaa 80 %:n saantovaatimusta käytetyille analyyteille, kun huomioidaan menetelmävirhe.

Kammio 2 suoriutui saantokokeista hieman paremmin. Tolueenin osalta kammio täyttää standardin asettaman saantovaatimuksen. n-dodekaanin osalta taas jäädytään hieman saantovaatimuksen alapuolelle, kun huomioidaan 14 %:n menetelmävirhe. Syötetyn n-dodekaanin mitattu pitoisuus oli pienempi kuin sen teoreettinen pitoisuus. Tämä saattaa johtua n-dodekaanin raskaudesta, jolloin osa siitä adsorboituu syöttöletkuun tai jälkisplitterin neulaventtiiliin.

Termodesorptioputkien käyttömäärätestissä ei havaittu putkien käyttömäärällä olevan vaikutusta niiden adsorptiokykyyn. Tutkitut putket olivat melko uusia, eikä niille vielä ollut ehtinyt kertyä käyttökertoja. Sama tutkimus olisi ollut mielekkäämpää suorittaa elinkaarensa päässä oleville putkille (käyttökertoja 100).

n-dodekaanin heikot saannot tarvitsisivat lisätutkimuksia. Yhtenä vaihtoehtona olisi tehdä vastaavat saantokokeet n-oktaanilla tai jollain muulla hieman kevyemmällä suora-  
ketjuisella hiilivedyllä. Näin voitaisiin selvittää johtuvatko huonot saannot n-dodekaani  
molekyylin koosta ja siitä aiheutuvilla ominaisuuksilla, vai onko kyseessä jokin muu ilmiö.

Tutkittujen kammioiden saantokokeita olisi mielenkiintoista tehdä ominaisuuksiltaan huomattavasti erilaisella analyytillä, esimerkiksi formaldehydillä tai ammoniakilla. Formaldehydi on varsin poolinen ja reaktiivinen yhdiste [20, s. 726], mikä varmasti lisäisi sinkkefektin vaikutusta. Ammoniakki on myös poolista ja sillä on erittäin suuri affiniteetti veteen [20, s. 83], minkä takia pienetkin määrät kosteutta kammiossa tai kalibrointikaasussa voisivat vaikuttaa huomattavasti saantoihin. Näille analyyteille pitäisi tosin käyttää erilaisia keräimiä ja erilaista näytteiden analysointimenetelmää. Saantokokeita voitaisiin tehdä myös käyttämällä kantokaasuna kuivatun ilman sijasta kostutettua ilmaa, mikä vastaisi paremmin autenttisia tutkimusolosuhteita.

Työn tuloksia ei voida hyödyntää suoraan kammiomenetelmän validoinnissa, koska permeaatiounilla ei pystytty tuottamaan vääränlaisista permeaatioputkista johtuen oikealla konsentraatioalueella olevia kalibrointikaasuja. Permeaatioputkien sertifioinnit ehtivät myös vanhentua ennen kuin kaikki mittaukset saatiin päätökseen. Tällä voi olla vaikutusta saatuihin tuloksiin. Tehdyt mittaukset toimivat kuitenkin hyvänä pohjana varsinaisia validointimittauksia tehtäessä.

## Lähteet

- 1 ISO 16000-9. Indoor air - part 9. 2006. Determination of emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - emission test chamber method. Switzerland: International Organization for Standardization.
- 2 SFS-EN 16516. Construction products. 2017. Assessment of release of dangerous substances. Determination of emissions into indoor air. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS ry.
- 3 Työterveyslaitos rakennusmateriaalien emissiotestaus. Verkkoaineisto. Työterveyslaitos. <<https://www.ttl.fi/palvelu/rakennusmateriaalien-emissiotestaus/>>. Luettu 27.5.2019.
- 4 Rundt, Anne-Rita; Backlund, Peter; Paakkola, Katja. 2005. Sisäilman hajut ja orgaaniset epäpuhtaudet. Verkkoaineisto. Työterveyslääkäri. <[https://www.ebm-guidelines.com/dtk/shk/avaa?p\\_artikkeli=ttl00208#T1](https://www.ebm-guidelines.com/dtk/shk/avaa?p_artikkeli=ttl00208#T1)>. Luettu 27.5.2019
- 5 M1 emission classification of building materials. Protocol for chemical and sensory testing of building materials. 2017. Verkkoaineisto. <<https://m1.rts.fi/system/resources/W1siZilsljl-wMTcvMTEvMTcvODQ2Z2drZ2dxNF9UZlN0aW5nX3Byb3RvY29sXzE1MTEyMDE3LnBkZiJdXQ/Testing%20protcol%2015112017.pdf?sha=c8294a63c43d8ab3>>. Päivitetty 15.11.2017. Luettu 27.5.2019. Rakennustietosäätiö RTS sr
- 6 Harper, Martin. 2000. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. Journal of Chromatography A. Vol 885, s. 129–151.

- 7 Róisín, A; et al. 2019. Phase behaviour of poly(2, 6-diphenyl-p-phenylene oxide) (PPPO) in mixed solvents. Polymer. Vol 180 (121652).
- 8 Stainless steel thermal desorption sorbent tubes. Verkkoaineisto. Markes International Ltd. <<https://www.markes.com/Products/Sampling-accessories/Sorbent-tubes/Stainless-steel.aspx>>. Luettu 5.6.2019.
- 9 What is analytical thermal desorption?. Verkkoaineisto. Markes International Ltd. <<https://www.markes.com/Resources/What-is-analytical-thermal-desorption.aspx>>. Luettu 25.6.2019.
- 10 The principle of thermal desorption. Verkkoaineisto. MSC. <<http://www.msconsult.dk/en/instrument-sales/markes-2/princippet-i-termisk-desorption/>>. Luettu 29.9.2019.
- 11 Swinley, John; de Coning, Piet. 2019. A practical guide to gas analysis by gas chromatography. Netherlands: Elsevier Inc
- 12 Dynacalibrator model 345 instruction manual. 2016. Valco Instruments Co.Inc
- 13 Xiaoyu, Liua; et al. 2011. VOC sink behavior on building materials – model evaluation. Indoor and Built Environment. Vol 20 (6), s. 661–676.
- 14 Fabricius; Liukkonen; Sundholm. 1994. Fysikaalisen kemian taulukoita. Helsinki: Otatieto Oy.
- 15 Haynes, W. M. (ed.). 2015. CRC handbook of chemistry and physics. 95th edition. Boca Raton: CRC Press LLC.

- 16 Daubert, TE; Danner, R.P. 1989. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals data compilation. Washington DC: Taylor and Francis.
- 17 n-dodecane. 1992. National Toxicology Program Chemical Repository Database. National Institutes of Health (NTP).
- 18 Coates, M; et al. 1985. Aqueous solubility and octan-1-ol-water partition coefficients of aliphatic hydrocarbons. Environmental Science Technology. Vol 19, s. 628-632.
- 19 Hansch, C; Leo, A. Hoekman. 1995. Exploring QSAR. [2] hydrophobic, electronic, and steric constants. Washington DC: American Chemical Society.
- 20 O'Neil, M. J. (ed.). 2006. The Merck Index 14th edition. USA: Merck & Co. Inc