



# Kemiallisen palonsyöntutkin- nan taustamatriisikokoelman laajentaminen

Jere Ahkiola

OPINNÄYTETYÖ  
Maaliskuu 2020

Laboratoriotekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikka

AHKIOLA, JERE:

Kemiallisen palonsyöntutkinnan taustamatriisikokoelman laajentaminen

Opinnäytetyö 61 sivua, joista liitteitä 8 sivua  
Maaliskuu 2020

---

Keskusrikospoliisissa tehtävässä kemiallisessa palonsyöntutkinnassa palojätteistä etsitään palavia nesteitä, kynttilöille ja sytytyspaloille tyypillisiä parafiineja sekä itsesyttyviä kasviöljyjä. Pääasiallisena analyysimenetelmänä tutkimuksissa käytetään kaasukromatografiaa. Laboratoriotutkimuksia varten palopaikalta taltioidaan näytteeksi palojätettä. Palojätenäytteissä olevissa taustamatriisimateriaaleissa saattaa luonnostaan esiintyä yhdisteitä, jotka luokitellaan johonkin edellä mainittuun kolmeen aineryhmään. Palotapahtuman korkea lämpötila saattaa toisaalta aiheuttaa tällaisten yhdisteiden muodostumista taustamatriisimateriaaleissa pyrolyysin ja hapettumisen myötä.

Opinnäytetyön tavoitteena oli laajentaa keskusrikospoliisin käytössä olevaa taustamatriisitietokantaa. Työn tarkoituksena oli tutkia opinnäytetyöhön valittujen materiaalinäytteiden taustamatriisilöydöksiä keskusrikospoliisin kaasukromatografisilla menetelmillä. Käsin tehtävällä headspace-injektiolla näytteistä eristettiin haihtuvat yhdisteet. Parafiiniset hiilivedyt eristettiin liuotinuutolla. Näytteiden analysointiin käytettiin kaasukromatografia liekki-ionisaatiodektektorilla ja massaspektrometrilla. Jokainen näytemateriaali tutkittiin sellaisenaan, minkä jälkeen ne poltettiin ja tutkittiin uudelleen taustamatriisi-ilmiöiden toteamiseksi. Työn tarkoituksena oli myös koostaa näytemateriaaleihin ja taustamatriisi-ilmiöihin liittyvää kirjallisuustietoa.

Työssä tutkittiin 41 erilaista näytemateriaalia, joita olivat muun muassa kankaat, kumi- ja muovituotteet sekä rakennusmateriaalit. Vain muutamassa materiaalissa todettiin luonnostaan esiintyvän haihtuvia yhdisteitä tai parafiinisia hiilivetyjä. Useassa materiaalissa todettiin polttamisen jälkeen pyrolyysi- ja palamistuotteita. Polttamisella ei havaittu olevan juurikaan vaikutusta parafiinien esiintymiseen. Suppeamuotoinen koe parafiinisten hiilivetyjen siirtymiskyvystä osoitti, että parafiinit voivat siirtyä materiaalista toiseen niiden pintakosketuksen seurauksena. Opinnäytetyöhön liittyvät salassa pidettävät tulokset ja menettelytapojen kuvaukset on poistettu julkisesta raportista.

Jatkossa taustamatriisikokoelman kehittämiseksi voidaan tutkia uusia ja erilaisia materiaaleja polttamattomana ja poltettuna. Lisäksi voidaan selvittää polttamisen parametrien vaikutus mahdollisiin pyrolyysi- ja palamistuotteisiin esimerkiksi polttoaikaa ja materiaalimäärää vaihtelemalla. Hyödyllistä olisi hankkia lisää tutkimustietoa parafiinien siirtymiskyvystä erilaisiin materiaaleihin ja erityyppisillä pintakontakteilla.

---

Asiasanat: palonsyöntutkinta, taustamatriisit, kaasukromatografia

## **ABSTRACT**

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

AHKIOLA, JERE:  
Expansion of the Fire Debris Sample Matrix Database

Bachelor's thesis 61 pages, appendices 8 pages  
March 2020

---

The aim of this thesis was to expand the database of sample matrices of National Bureau of Investigation. The purpose was to analyse 41 sample matrix materials chosen for the study. Analytical methods of the forensic laboratory were used for this purpose. The analytes examined were volatile compounds and paraffinic hydrocarbons.

Sample materials were analysed in their original form and after they were burnt. Analyses were carried out with gas chromatography employing headspace extraction and solvent extraction.

Only nine of the 41 samples were found containing volatile compounds. However, many pyrolysis and combustion products were found in the samples after burning. Phenomenon was observed as a great increase in amounts of volatile compounds. Burning of the matrix materials did not seem to greatly impact the amount of paraffinic hydrocarbons.

The acquired results will be used later on in fire debris analyses to aid recognition of sample matrix effects. In future, further expanding of the database is necessary to attain knowledge on new sample matrices as materials science and analytical methods are constantly developing.

---

Key words: fire debris analysis, sample matrices, gas chromatography

## SISÄLLYS

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | JOHDANTO .....  | 5  |
| 2     | TEORIA .....  | 7  |
| 2.1   | Kemiallinen palonsyyntutkinta .....                                   | 7  |
| 2.1.1 | Palavien nesteiden toteaminen .....                                   | 7  |
| 2.1.2 | Parafiinisten hiilivetyjen toteaminen.....                            | 9  |
| 2.2   | Palojätenäytteiden taustamatriisit.....                               | 11 |
| 2.2.1 | Kumimateriaalit.....  | 12 |
| 2.2.2 | Tekstiilit ja kankaat .....   | 14 |
| 2.3   | Tyypilliset palamiseen liittyvät reaktiot orgaanisissa yhdisteissä .. | 15 |
| 2.3.1 | Palaminen .....   | 15 |
| 2.3.2 | Pyrolyysi .....   | 16 |
| 2.4   | Kaasukromatografia kemiallisessa palonsyyntutkinnassa.....            | 20 |
| 3     | MITTAUS- JA MÄÄRITYSMENETELMÄT .....                                  | 23 |
| 3.1   | Menetelmäparametrit ja työvälineistö.....                             | 23 |
| 3.2   | Laadunvarmistus.....  | 27 |
| 4     | TYÖN SUORITUS .....   | 29 |
| 4.1   | Näytteet.....   | 29 |
| 4.2   | Headspace-analyysit.....  | 31 |
| 4.3   | Uuttoanalyysit.....   | 33 |
| 4.4   | Materiaalien polttaminen .....  | 35 |
| 5     | TULOKSET .....  | 39 |
| 6     | POHDINTA .....  | 42 |
|       | LÄHTEET .....   | 51 |
|       | LIITTEET .....  | 54 |
|       | Liite 1. Näytteiden materiaalmäärät analyyseissä .....                | 54 |
|       | Liite 2. Polttamattomien materiaalien headspace-GC-tuloskooste.....   | 55 |
|       | Liite 3. Polttamattomien materiaalien uuttojen tuloskooste .....      | 57 |
|       | Liite 4. Poltettujen materiaalien headspace-GC-tuloskooste.....       | 58 |
|       | Liite 5. Poltettujen materiaalien uuttojen tuloskooste .....          | 61 |

## 1 JOHDANTO

Suomessa pelastuslaitosten tietoon tulee vuosittain keskimäärin runsaat 10 000 tulipaloa. Tulipalojen kohteita ovat muun muassa rakennukset, ajoneuvot, maasto ja muut, yleensä pienemmät kohteet. Valtaosassa tulipalotapauksista syttymissyypystytään tavalla tai toisella selvittämään. Huomattava osa tulipaloista, tietyissä palokohdeluokissa jopa suurin osa, syttyy tahallisen toiminnan seurauksena. Nykyään vain harvoin syttymisen tahallisuuden määrittely jää tekemättä. (Pelastustoimen taskutilasto 2012-2016 2017.) Tulipalon syttymissyyn selvittäminen on usein haastava ja laajaa viranomaisyhteistyötä vaativa prosessi. Teknisessä tutkimusketjussa ovat yleensä mukana pelastusviranomainen, kenttäpoliisin partiot, paikkatutkinnan asiantuntijat ja laboratoriossa tehtävien tutkimusten asiantuntijat. (Mäkelä, Tapani, Lehtimäki & Frände 2013, 31-33.) Laboratoriossa tehtävää rikosteknistä palonsyöntutkintaa Suomessa tekee keskusrikospoliisi, jonka vastuulla ovat sekä tekninen että kemiallinen palonsyöntutkinta.

Tämä opinnäytetyö tehtiin keskusrikospoliisin rikosteknisen laboratorion kemiallisten palonsyiden tutkimusalueelle. Opinnäytetyön tavoitteena oli laajentaa laboratorion käytössä olevaa kemiallisen palonsyöntutkinnan taustamatriisikokoelmaa ja koostaa erilaisiin taustamatriiseihin liittyvää teoretietoa. Taustamatriisikokoelma on tietokanta, johon on kerätty laboratorion tutkimusmenetelmillä tuotettuja analyysituloksia erilaisista materiaaleista. Kokoelman tietojen avulla rikostutkintänäytteissä mahdollisesti esiintyvien löydösten alkuperää voidaan luotettavammin arvioida. Kemiallisen palonsyöntutkinnan lausuttavat löydökset käsittävät palavat nesteet, kynttilöille ja sytytyspaloille tyypilliset parafiiniset hiilivedyt sekä itsesytyvät kasviöljyt.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli analysoida laboratorion käytössä olevilla analyysimenetelmillä työhön valittuja taustamatriisinäytteitä haihtuvien yhdisteiden ja kynttilöille tyypillisten parafiinisten hiilivetyjen toteamiseksi. Haihtuvia yhdisteitä, joita myös palavat nesteet ovat, tutkittiin kaasukromatografilla headspace-tekniikalla. Parafiinisia hiilivetyjä analysoitiin kaasukromatografilla näytteiden heptaanuuutoksista. Kromatografien detektoreina käytettiin liekki-ionisaatiidetektoria ja massaspektrometria. Lisäksi työn tarkoituksena oli hankkia ja koostaa

näytemateriaaleihin, ja niiden palamisilmiöihin, liittyvää kirjallisuustietoa. Työn näytemateriaalit tutkittiin laboratorion tutkimusmenetelmillä ennen polttamista ja polttamisen jälkeen. Palamisen myötä materiaaleihin saattaa muodostua sellaisia pyrolyysi- ja palamistuotteita, jotka ovat myös tyypillisiä palavien nesteiden yhdisteitä.

Tulipalokohteiden monipuolisuudesta johtuen palotapahtumassa on usein läsnä lukuisia erilaisia materiaaleja, kuten metallia, muoveja, puuta, kangasta, kumia ja eloperäistä ainesta. Nämä muodostavat palonsyöntutkinnan näytteiden taustamatriisin. Erilaisista muovimateriaaleista saattaa syntyä korkean lämpötilan katalysoimien kemiallisten reaktioiden seurauksena yhdisteitä, jotka ovat tyypillisiä palaville nesteille. Toisaalta tietyissä materiaaleissa käytetään parafiinivahaa parantamaan niiden ominaisuuksia, jolloin palojätenäytteestä saatetaan todeta parafiinisia hiilivetyjä tällaisten materiaalien ollessa läsnä.

Kemiallisten palonsyöntutkimusnäytteiden tulosten tulkinnassa on otettava huomioon taustamatriisista peräisin olevat yhdisteet sekä palon aikana muodostuneet pyrolyysi- ja palamistuotteet. Työssä tutkittujen näytteiden tuloksia hyödynnetäänkin jatkossa osana tutkintaprosessia koko taustamatriisitietokannan osana. Tietokannan avulla erilaisia taustamatriisilöydöksiä voidaan tulevaisuudessa tunnistaa entistä paremmin.

## 2 TEORIA

### 2.1 Kemiallinen palonsyöntutkinta

Suomessa poliisiorganisaatio tutkii tulipalon syttymissyytä, kun tulipaloon liittyy henkilövahinko tai rikosepäily. Poliisi tekee tällöin myös tarvittavan paikkatutkinnan. (Mäkelä ym. 2013, 35, 43.) Paikkatutkintaan sisältyy muun muassa näytteidien taltiointi palopaikalta laboratorioanalyysjä varten. Tällöin palopaikalta tyypillisesti taltioidaan palojätettä epäilystä syttymiskohdasta tai palokoiran merkitsemästä paikasta. Näytteeksi voidaan myös ottaa esimerkiksi epäillyn tai uhrin vaatteet, jolloin niistä voidaan etsiä jäänteitä palavista nesteistä. (Keskusrikospoliisi 2018, 7, 15). Keskusrikospoliisissa tehtävässä kemiallisessa palonsyöntutkimuksessa selvitetään, onko taltioidussa näytteessä todettavissa paloa edistäviä tai palon sytyttämiseen soveltuvia aineita. Tällaisiksi aineiksi määritellään palavat nesteet, kynttilöille ja sytytyspaloille tyypilliset parafiiniset hiilivedyt sekä itsesytyvät kasviöljyt.

Euroopassa palojätenäytteiden taltioimiseen ja säilömiseen yleisesti käytetään eri muovimateriaaleista valmistettuja pusseja (Stauffer, Newman & Dolan 2008, 183). Suomessa poliisi käyttää palojätenäytteiden taltiointiin erityisesti tähän tarkoitukseen valmistettuja Ampac-pusseja. Ampac-pussissa on kaksikerroksinen rakenne, jossa uloimpana materiaalina on nailon ja sisempänä materiaalina polyakrylonitriilin, metakrylaatin ja butadieenin seos (Palonkoski 2013, 10). Palonäytepuskien päätehtävä on pidättää näytteiden haihtuvat yhdisteet, jotta niistä voidaan kerätä ilmatilanäyte. Toinen tehtävä on estää palavien nesteiden jäänteiden haihtuminen näytteistä kuljetuksen ja varastoinnin aikana sekä suojata näytettä kontaminaatioilta. Lisäksi pussi toimii sinettinä taaten näytemateriaalin koskemattomuuden.

#### 2.1.1 Palavien nesteiden toteaminen

Keskusrikospoliisissa palavat nesteet analysoidaan palojätenäytteestä käsin tehtävänä headspace-injektiona kaasukromatografilla (GC). Näyte lämmitetään

lämpökaapissa Ampac-pussissaan, ja pussista otetaan ilmatilanäyte kuumalla kaasutiiviillä ruiskulla. Ampac-pussi pidättää sisällään mahdolliset palavien nesteiden jäänteet, jolloin niistä voidaan kerätä näyte ilmatilanäytteenotolla kaasukromatografille. Kynntilöille ja sytytyspaloille tyypillisten parafiinivahayhdisteiden analysointi tehdään aina vasta edellä kuvatun headspace-analyysin jälkeen, koska parafiinien eristäminen näytteestä edellyttää näytteen liuotinuuttoa. (Keskusrikospoliisi 2019b; Keskusrikospoliisi 2019c, 7–8.) Näin menetellään, koska liuotinuutto voi tehdä näytteestä kelvottoman ilmatilanäytteenottoon (Stauffer ym. 2008, 395). Toisin toimittaessa palavien nesteiden jäänteet siirtyisivät näytteestä uuttoliuottimeen, minkä jälkeen ne eivät olisi enää todettavissa headspace-menetelmällä näytemateriaalista. Liuotinuutto puolestaan ei sovellu ainoaksi näytteenkäsittelymenetelmäksi, koska uuton – tai erityisesti konsentroinnin – aikana mahdolliset palavien nesteiden jäänteet saattaisivat höyrystyä näytteestä (Stauffer ym. 2008, 395).

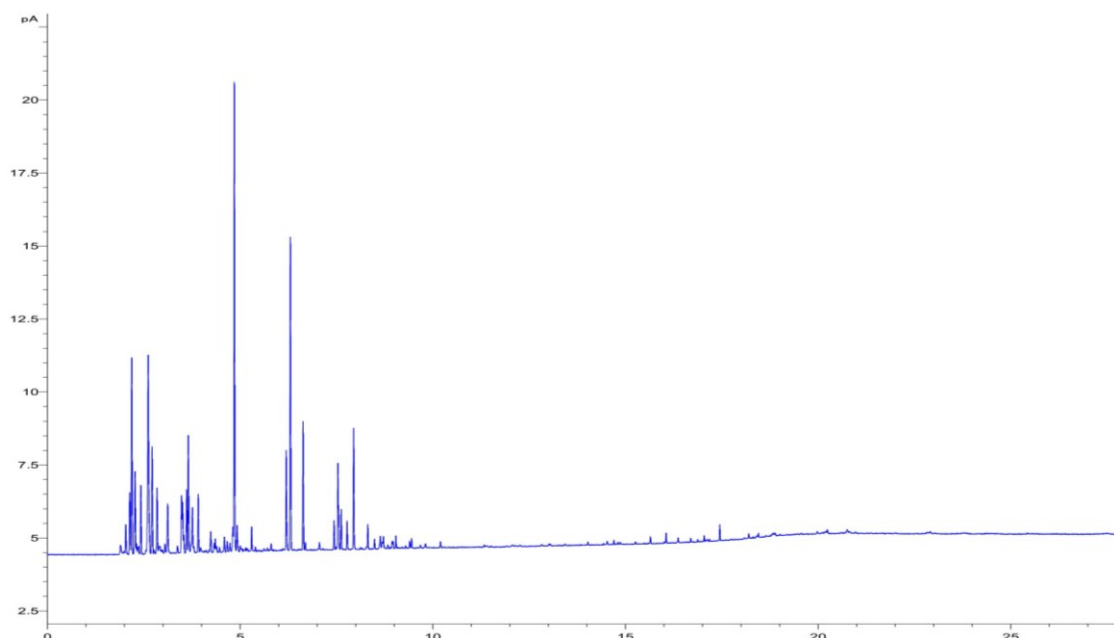
Yleisen määritelmän mukaan Suomessa palaviksi nesteiksi luokitellaan yhdisteet, joiden leimahduspiste on 100 °C tai alhaisempi (TUKES-julkaisu 7/1999 1999, 6). Täten palavien nesteiden kirjo on hyvin laaja. Edellä kuvatun ilmatilanäytteenoton tarkoitus on eristää tutkittavista näytteistä haihtuvat yhdisteet, eli esimerkiksi palavat nesteet, näytteen matriisista. Kaasukromatografi puolestaan erottelee ilmatilanäytteessä olevat yhdisteet toisistaan.

Keskusrikospoliisissa näytteet tutkitaan ensin kaasukromatografilla, jossa on liekki-ionisaatiodetektor (FID). FID-detektor tuottaa kromatogrammin, jossa piikkien pinta-alat riippuvat lineaarisesti näytteen komponenttien hiiliatomien lukumäärästä (Klee 2012, 317). Näin ollen menetelmän toistettavuus on hyvä. Tästä syystä palonsyöntutkinnassa analyysituloksena saatavan GC-FID-kromatogrammin profiilia verrataan palavien nesteiden kromatogrammeihin. Mikäli vertailun perusteella näytteessä epäillään olevan palavaa nestettä, varmistetaan kunkin kromatogrammissa esiintyvän piikin koostumus, ja siten mahdollinen löydös, massaspektrometrilla (MS) (Keskusrikospoliisi 2019b, 14–15).

Kuviossa 1 on esimerkkinä esitetty nestemäisen moottoribensiinin GC-FID-kromatogrammi headspace-näytteenotolla. Jos palojätenäytteessä epäiltäisiin olevan esimerkiksi moottoribensiiniä, verrattaisiin näytteen ilmatilainjektion GC-FID-



kromatogrammia kuvion 1 kromatogrammiin. Löydös varmistettaisiin ilmatilainjektiona GC-MS-laitteella määrättyjen kriteerien täytyessä näytteen GC-FID-kromatogrammissa. (Keskusrikospoliisi 2019b, 14.) Massaspektrometritulosten ja GC-FID-kromatogrammin profiilin perusteella voidaan myös varmistaa tai poissulkea mahdolliset taustamatriisivaikutukset.



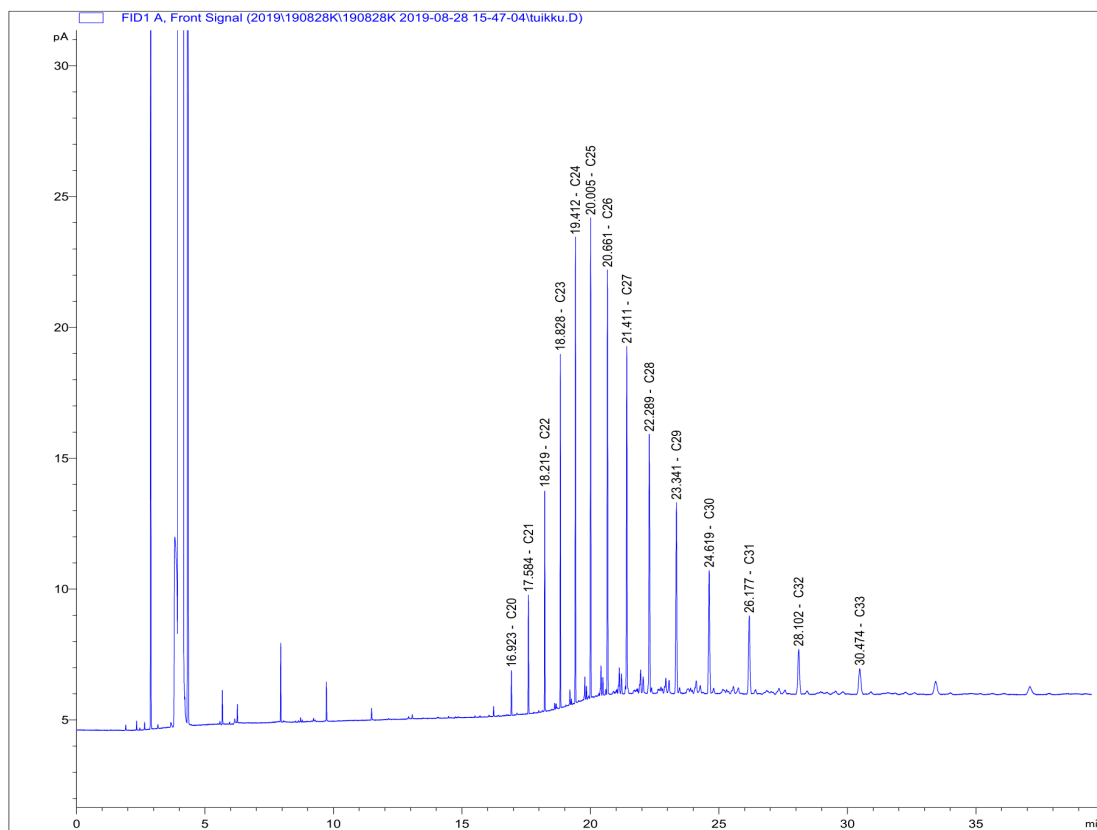
KUVIO 1. Moottoribensiinireferenssinäytteen GC-FID-kromatogrammi headspace-näytteenotolla

### 2.1.2 Parafiinisten hiilivetyjen toteaminen

Palonsyöntutkinnassa kynttilöille ja sytytyspaloille tyypillisillä parafiinisilla hiilivedyillä tarkoitetaan parafiinivahaa, joka koostuu pääasiassa suoraketjuisista hiilivedyistä. Haynesin, Liden ja Brunon (2017) mukaan parafiininen hiilivety on vanhahtava termi, jota kuitenkin erityisesti öljynjalostusteollisuudessa käytetään. Käsitteellä tarkoitetaan yleisesti kaikkia tyydyttyneitä suoraketjuisia hiilivetyjä, eli n-alkaaneja. (Haynes, Lide & Bruno 2017, 2–61.) Näissä parafiinivahassa esiintyvissä hiilivedyissä on yleisen määritelmän mukaan enemmän kuin 20 hiiliatomia ja eripituisten n-alkaanien keskinäiset määräsuhteet noudattavat karkeasti normaalijakaumaa (Dolan 2008, 877–878; Ash & Ash 2013, 1446). Erityyppisten kynttilöiden parafiinivahojen leimahduspisteet vaihtelevat välillä 204–271 °C

(Hamins, Bundy & Dillon 2005, 269). Täten parafiinivahaa ei luokitella palavaksi nesteeksi.

Kemiallisen palonsyöntutkimusalueeseen kuuluvat myös edellä mainitut parafiinivahat. Koska pitkäketjuisten n-alkaanien kiehumis- ja leimahduspisteet ovat verrattain korkeat, ei kynttilöille ja sytytyspaloille tyypillisiä parafiineja voida analysoida palojätenäytteestä headspace-injektiolla. Keskusrikospoliisissa parafiinien toteamiseksi palojätenäyte uutetaan heptaanilla ja uutos analysoidaan nesteinjektiona kaasukromatografilla. Kuviossa 2 on esitetty heptaanilla uutetun parafiinivahakynttilän kromatogrammi, kun uutos on analysoitu nesteinjektiona GC-FID-laitteella. Tutkittaessa palojätenäytteestä kynttilöille ja sytytyspaloille tyypillisiä parafiineja, verrataan näytteen heptaaniuutoksen kromatogrammia kuvion 2 mukaiseen parafiinivahakynttiläuutoksen kromatogrammiin. Mikäli näytteessä todetaan parafiineja, joiden piikkien keskinäiset korkeussuhteet noudattavat likimain normaalijakaumaa, varmistetaan tulos massaspektrometrilla nesteinjektiona. Massaspektrometrianalyysi tehdään myös, jos parafiinilöydös on epäselvä. (Keskusrikospoliisi 2019b, 17–18.)



KUVIO 2. Kromatogrammi parafiinivahakynttilän heptaaniuutoksesta analysoituuna GC-FID-laitteella

Kuvion 2 kromatogrammista on nähtävissä parafiinivahan pääasiallinen koostumus – suoraketjuiset hiilivedyt. Samasta kromatogrammista nähdään, että suoraketjuisten hiilivetyjen piikkien välissä esiintyy jonkin verran myös pienempiä piikkejä. Nämä pienet piikit syntyvät tunnetusti haarautuneista hiilivedyistä, joita parafiinivaha myös vähäisissä määrin sisältää. Parafiinivahassa esiintyvät haarautuneet hiilivedyt ovat peräisin vahan tuotantoprosessista, jossa n-alkaanit erotellaan nafteenisista, isoparafiinisista ja aromaattisista hiilivedyistä voiteluöljyjen tuotannon yhteydessä. Voiteluöljyt puolestaan tuotetaan raakaöljyn kaasuöljytis-leestä, joka erotetaan raakaöljystä vakuumitislauksella. (Palou ym. 2014, 956; Speight 2015, 255.)

Korkean kiehumispisteen yhdisteiden analytiikka tunnetaan yleisesti palonsyöntutkinnallisena menetelmänä, mutta nimenomaisesti parafiinivahapohjaisten tuotteiden osalta aiheesta ei ole olemassa kovinkaan paljon kirjallisuustietoa. Eräs syy lienee se, että yleensä kemiallisessa palonsyöntutkinnassa painopiste on palavien nesteiden analytiikassa (Hendrikse, Grutters & Schäfer 2015, 1). Kynttilät tunnetaan paremmin potentiaalisena tulipalojen aiheuttajana yleensä huolimattomuuden ja vahinkojen osalta (Maguire 2004, 31).

## 2.2 Palojätenäytteiden taustamatriisit

Palojätenäytteiden taustamatriiseiksi mielletään kaikki näytteissä esiintyvät materiaalit, jotka eivät ole varsinaisia sytytysaineita. Siten kemiallisen palonsyöntutkinnan näytteiden taustamatriisien koostumus on usein monimuotoinen. Tutkimusalueella erilaisten taustamatriisien tuntemus on tärkeää, koska niissä olevat materiaalit saattavat aiheuttaa erilaisia häiriöitä analyysituloksiin.

Polymeerimateriaalitekniikan nopean kehittymisen myötä, 1900-luvun puolivälin jälkeen, synteettisiä polymeerejä käytetään jokapäiväisissä materiaaleissa erittäin laajasti. Niitä esiintyy mm. vaatteissa, rakennusmateriaaleissa, kodinkoneissa, huonekaluissa ja käyttöesineissä (Bergström 2015, 8–9; Clayden, Greeves & Warren 2012, 6). Näiden materiaalien yleisyyden takia niitä usein on myös läsnä tulipaloissa. Tulipalon äärimmäisissä olosuhteissa polymeerituotteista saattaa muodostua yhdisteitä, jotka muistuttavat koostumukseltaan palavien

nesteiden tai kynttilöiden parafiinisten hiilivetyjen koostumusta (Hendrikse ym. 2015, 25).

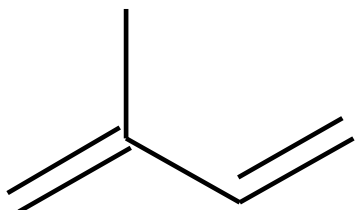
Kemialliselta rakenteeltaan polymeerit ovat suurikokoisia molekyylejä, jotka koostuvat lukuisista toisiinsa liittyneistä pienemmistä molekyyleistä, monomeereistä (Zumdahl & DeCoste 2013, 1040). Polymeereiksi luokiteltavien aineiden joukko on hyvin runsaslukuinen, ja se voidaan jakaa polymeerien alkuperän mukaan synteettisten ja eloperäisten yhdisteiden alaluokkiin. Eloperäisiä polymeerejä, joita kutsutaan myös biopolymeereiksi, ovat esimerkiksi proteiinit, DNA ja selluloosa. (Bergström 2015, 1, 4–5.) Synteettiset polymeerit puolestaan ovat keinoitekoisesti valmistettuja yhdisteitä, joiden valmistuksessa käytetään lähtöaineena hyvin tyypillisesti petrokemian tuotteita (Matar & Hatch 2001, 323).

Kemiallisen palonsyöntutkinnan tulosten tulkinnassa tulee ottaa huomioon myös muut mahdolliset taustamatriisivaikutukset. Tällaisia ovat esimerkiksi yhdisteiden luonnollinen esiintyminen materiaaleissa sekä valmistus- ja käsittelyprosesseista peräisin olevat yhdisteet. Esimerkiksi havupuiden tiedetään sisältävän luonnostaan runsaasti terpeenejä (Trimpe 1991, Staufferin ym. 2008, 442 mukaan). Kumituotteet puolestaan saattavat sisältää parafiinivahaa niiden valmistustavan vuoksi.

### **2.2.1 Kumimateriaalit**

Useita ristisidoksia muodostavia ja alhaisen lasisiirtymälämpötilan materiaaleja kutsutaan yleisesti kumiksi. Kumimateriaalit ovat tyypiltään polymeerejä, ja ne voidaan jakaa niiden pääraaka-aineen alkuperän ja valmistusprosessin perusteella synteettisiksi kumeiksi ja luonnonkumeiksi. Kemiallisesti luonnonkumi (NR) koostuu polymeroituneista isopreenimonomeereistä (kuviot 3). Luonnonkumin fyysisiä ominaisuuksia parannetaan vulkanoinnilla, eli ristisidostamalla yksittäisiä polymeeriketjuja toisiinsa yleensä rikkiatomeilla. Alkuainerikillä vulkanoinnissa rikkiatomit hyökkäävät polymeeriketjun kaksoissidoskohtiin, jolloin kaksoissidosten määrä rakenteessa vähenee. (Osswald ym. 2006, 686–687; Wittcoff, Reuben & Plotkin 2013, 313–314.) Synteettisistä kumimateriaaleista tyypillisimmät ovat kopolymeerit nitriliibutyylkumi (NBR) ja styreenibutyylkumi (SBR).

Monet kumituotteet koostuvat usein eri kumien seoksista, kuten autonrenkaat, jotka usein ovat luonnonkumin ja nitrilibutylikumin sekoituksia.



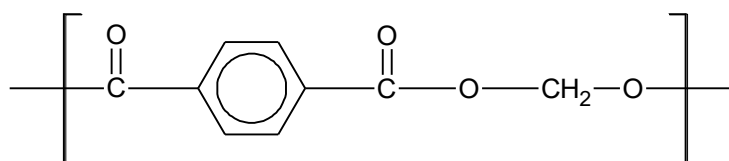
KUVIO 3. Isopreenimolekyyli

Kumien valmistuksessa käytetään hyvin usein työstönapuaineena maaöljyn jalosteita pehmentimenä ja tarra-aineena. Yleensä tähän tarkoitukseen käytetään voiteluöljyiksi luokiteltavia maaöljyn fraktioita. (Long & Abia 2018, 315–316.) Rushdi ym. (2013) puolestaan totesivat auton kumirenkaan uutoksesta parafiinisia hiilivetyjä, kun rengas uutettiin dikloorimetaanin ja metanolin seoksella. Nämä todetut parafiinit ovat tutkimuksen mukaan mahdollisesti peräisin renkaan maaöljypohjaisista työstönapuaineista. (Rushdi ym. 2013.) Sama ilmiö saatetaan havaita myös palonsyöntutkinnan uuttoanalyysissä, mikäli uutettavassa näytteessä on tämänkaltaisia kumeja.

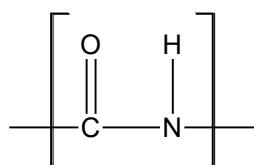
Kumimateriaaleihin liittyvä eräs ongelma on niiden heikko otsonikestävyys. Kolmesta happiatomista koostuva otsonimolekyyli kykenee rikkomaan monissa eri kumimateriaaleissa esiintyvän kahden hiiliatomin välisen kaksoissidoksen. (Valtero 2014, 375.) Kumimateriaalien otsonikestävyyden parantamiseksi niihin usein tuotantovaiheessa seostetaan erilaisia lisäaineita. Eräs tällainen lisäaine on parafiinivaha, joka muodostaa kumituotteen pinnalle polymeeriketjuja suojaavan kerroksen. (Ignatz-Hoover 2009, 456.) Eräitä kumimateriaaleja uutettaessa poollittomilla orgaanisilla liuottimilla voidaan kumeista havaita liukenevan n-alkaaneja (Gawel, Stepkowski & Czechowski 2006, 3047). Kumin heptaaniuutoksesta todettavat n-alkaanit ovat todennäköisesti peräisin myös kumin otsonikestävyyden parantamiseen käytettävästä parafiinivahasta.

## 2.2.2 Tekstiilit ja kankaat

Erilaisia tekstiileitä ja kankaita käytetään moniin tarkoituksiin. Vaatteiden lisäksi niitä esiintyy esimerkiksi huonekalujen verhoiluissa, sisustustekstiileissä ja ajoneuvojen sisätilaverhoiluissa. Tekstiilit ovatkin melko yleisiä myös palojätenäytteissä. Luonnonkuitujen, kuten pellavan, puuvillan ja villan, ohella erilaiset keino- kuitut ovat tekstiiliteollisuudessa hyvin laajasti hyödynnettyjä. Näistä keino- kuituista polyesteri, tarkalleen ottaen polyetyleenitereftalaatti (PET), on selvästi yleisin vaateteollisuudessa käytetty keinokuitu (Gandhi 2020, 5). PETin kemiallinen rakenne on esitetty kuviossa 4. Muita yleisiä keinokuitupolymeerejä ovat muun muassa polyamidi (PA), eli nailon, ja akryylikuidut (PAC) (Reese 2001, 652–653). Polyamidin kemiallinen perusrakenne on esitetty kuviossa 4. Edellä mainittujen lisäksi tietyissä käyttökohteissa polyuretaanin kaltaiset polymeerit, eli elastaanit, ovat melko yleisiä tekstiileissä käytettyjä keinokuitumateriaaleja. Keinokuitujen pyrolyysituotteina syntyy useimmiten happea sisältäviä orgaanisia yhdisteitä pyrolyysi-ilmiön seurauksena (Stauffer 2004, 201–202). Useat orgaaniset happea sisältävät yhdisteet ovat tyypillisiä palavissa nesteissä, mistä syystä keinokuitumateriaalien palamistuotteet ovat erityisen kiinnostavia kemiallisessa palonsyöntutkinnassa.



polyetyleenitereftalaatti



polyamidin kemiallinen perusrakenne

KUVIO 4. Polyetyleenitereftalaattipolymeerin ja polyamidien kemiallinen perusrakenne (Osswald ym. 2006, 586, 605)

## 2.3 Tyypilliset palamiseen liittyvät reaktiot orgaanisissa yhdisteissä

Koska monet palavat materiaalit, kuten synteettiset polymeerit ja esimerkiksi luonnonkuitumateriaalit, koostuvat orgaanisista yhdisteistä, on selvää, että näissä materiaaleissa voi sopivissa olosuhteissa tapahtua orgaanisille yhdisteille tyypillisiä reaktioita. Orgaaniset yhdisteet koostuvat pääosin hiilestä, vedystä, hapesta ja muutamasta muusta alkuaineesta (Clayden ym. 2012, 16). Palonsyyn-tutinnan kannalta oleelliset ilmiöt liittyvät molekyylien sisäisiin, eli atomien välisten sidosten käyttäytymiseen. Tällaisten kemiallisten prosessien myötä taustamatriisimateriaalien polymeerit usein pilkkoutuvat pienemmiksi molekyyleiksi.

### 2.3.1 Palaminen

Lähtökohtaisesti kiinteät aineet tai nesteet eivät itsessään voi palaa avoimella liekillä, muutamaa harvinaista poikkeusta lukuun ottamatta. Lukuisat kiinteät ja nestemäiset aineet voivat tosin toimia polttoaineena, kun muut palamisen edellytykset täyttyvät. On kuitenkin välttämätöntä, että näissä olomuodoissa oleva polttoaine höyrystyy tai tuottaa höyryä, joka voi palaa. Tämä puolestaan voi tapahtua joko faasimuutoksen tai aineen sisällä tapahtuvan kemiallisen reaktion seurauksena. Faasimuutoksen osalta ilmiö on yksinkertainen – polttoaineen lämpötila nousee niin korkeaksi, että aineen olomuoto muuttuu. Muut mekanismit edellyttävät puolestaan aineen kemiallisen rakenteen muuttumista. (Stauffer ym. 2008, 89.)

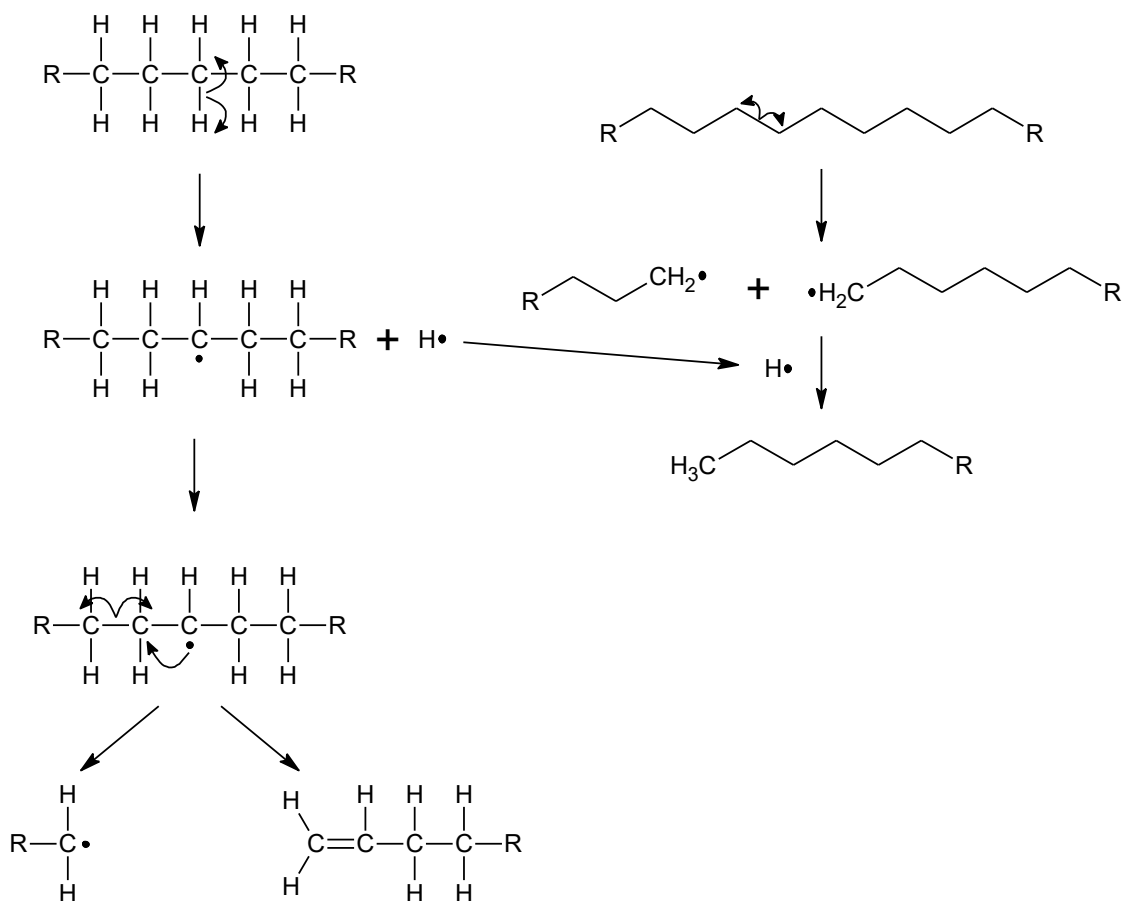
Palaminen on kemiallisesti hapetus-pelkistysreaktio, jossa useimmiten ilmakehän happi reagoi palavan materiaalin kanssa. Reaktion myötä palavan aineen kemiallinen rakenne merkittävästi muuttuu. Täydelliseksi palamiseksi kutsutaan prosessia, jossa happea on palavaan aineeseen nähden ylimäärin ja palava aine hapettuu täydellisesti. Tällöin esimerkiksi hiilivetyjen palamistuotteina muodostuu ainoastaan hiilidioksidia ja vettä. Epätäydellisessä palamisessa puolestaan hapetinta ei ole riittävästi saatavilla ja palava aine ei hapetu täydellisesti. Tämän seurauksena happiatomi usein yhdistyy palavan aineen rakenteeseen ja syntyy happea sisältäviä palamistuotteita. (Stauffer ym. 2008, 87–91.)

### 2.3.2 Pyrolyysi

Eräs lämpöenergian aikaansaama aineen kemiallisen rakenteen muutos on pyrolyysi. Pyrolyysiksi kutsutaan prosessia, jonka seurauksena molekyylit pilkkoutuvat lämpöenergian lisääntymisen johdosta pienemmiksi molekyyleiksi (Stauffer 2001, Staufferin ym. 2008, 96 mukaan). Ilmiö juontuu molekyylien kovalenttisten sidosten ominaisuudesta: sidosenergiasta. Mikäli molekyyliin viedään energiaa, esimerkiksi tulipalossa lämpöenergiana, on mahdollista, että systeemin energia ylittää tietyn sidoksen sidosenergian, minkä johdosta kovalenttinen sidos katkeaa (Zumdahl & DeCoste 2013, 619). Tyypillisesti pyrolyysi voidaan jaotella kolmeksi erilaiseksi ilmiöksi: satunnaislohkeaminen, sivuryhmän lohkeaminen ja depolymerisaatio (Stauffer 2004, 197–198; Stauffer ym. 2008, 96).

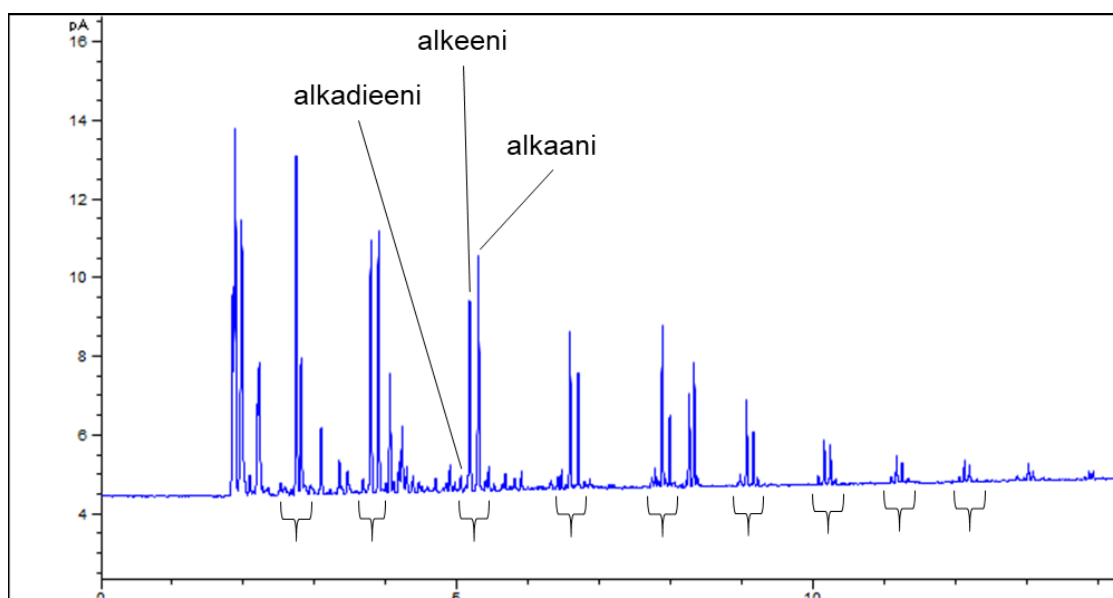
Satunnaislohkeaminen on ilmiö, jossa orgaanisen molekyylin kahden hiiliatomin välinen kovalenttinen sidos katkeaa. Lohkeamisen seurauksena syntyy eripituisia tyydyttyneitä ja tyydyttymättömiä hiilivetyketjuja. Ilmiötä molekyylitasolla havainnollistaa kuvio 5. Mekanismilla tyydyttyneistä hiilivetyketjuista syntyy erityisesti kerta- ja monityydyttymättömiä hiilivetyjä sekä lyhyempiä tyydyttyneitä hiilivetyketjuja.





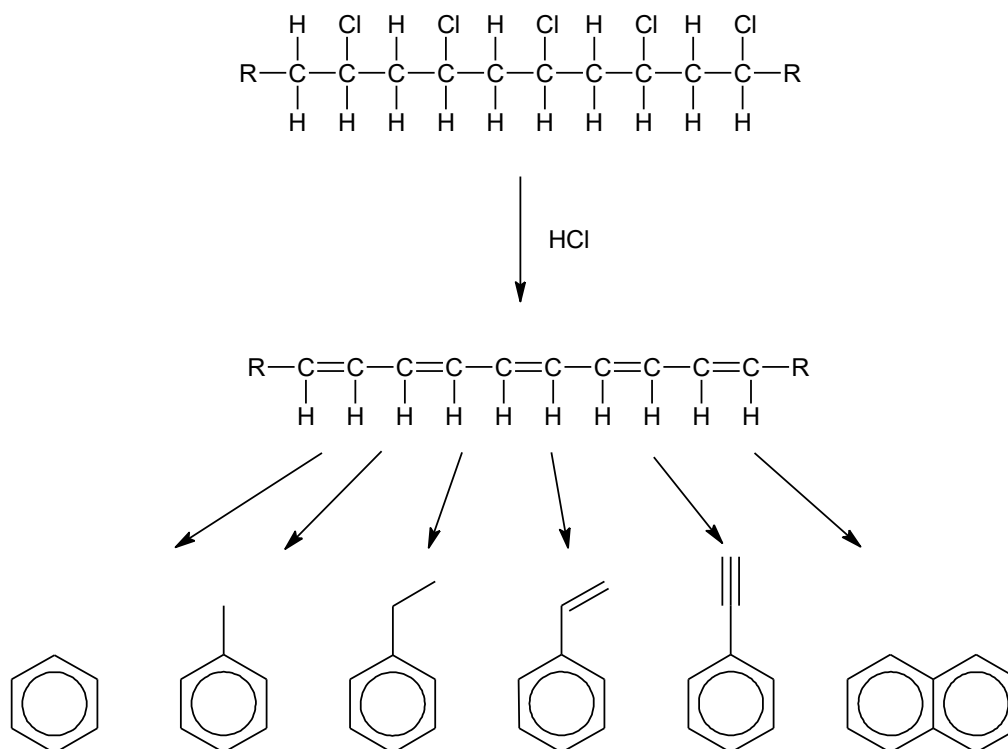
KUVIO 5. Satunnaislohkeamisen mekanismi molekyylitasolla (Stauffer 2004, 197, muokattu)

Satunnaislohkeamisen myötä pyrolysoituneen aineen kromatogrammissa voidaan toisinaan todeta niin sanottu hajoamissarja. Tällöin kromatogrammissa esiintyy piikkeinä erikokoisia suoraketjuisia n-alkaaneja, ja niiden ohessa vastavia alkeeneja sekä alkadieeneja. (Stauffer 2004, 197–198.) Kuviossa 6 on hajoamissarjan headspace-GC-FID-kromatogrammi.



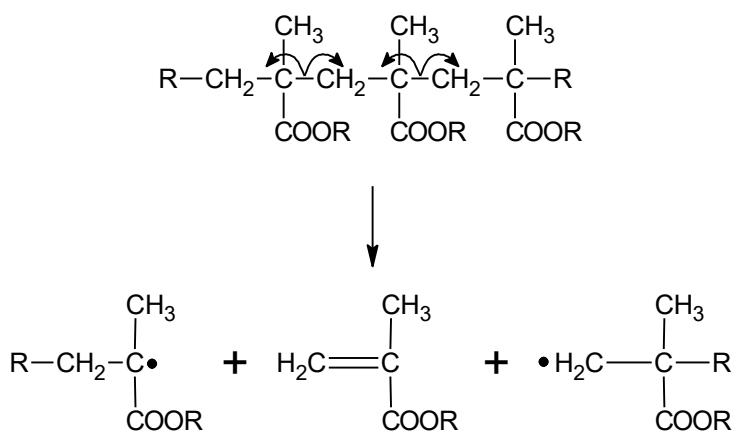
KUVIO 6. Satunnaislohkeamisen seurauksena syntyvä ns. hajoamissarja GC-kromatogrammissa, kromatogrammiin merkitty piikkien alapuolelle kukin yksittäinen tripletti

Sivuryhmän lohkeamisessa yhdisteen hiilivetyketjusta lohkeaa irti sivuryhmien atomeita. Tällöin hiiliatomeihin jääneet vapaat elektronit muodostavat keskenään kaksoissidoksia. Mekanismin seurauksena syntyy tyypillisesti erilaisia aromaattisia hiilivetyjä. (Stauffer 2004, 198.) Ilmiön taustalla ovat erisuuruiset kovalenttisen sidoksen sidosenergiat. Kahden hiiliatomin välillä vaikuttavan sidoksen sidosenergia on suurempi kuin hiiliatomin ja sivuryhmän atomin välisen sidoksen energia. Energiaeron takia juuri sivuryhmän kovalenttinen sidos hajoaa hiiliatomien välisen sidoksen asemesta. (Stauffer ym. 2008, 97–98.) Kuvio 7 havainnollistaa sivuryhmän lohkeamista polyvinyylilokloridissa.



KUVIO 7. Sivuryhmän lohkeamisen mekanismi molekyylitasolla, syntyvät aromaattiset yhdisteet vasemmalta oikealle ovat: bentseeni, tolueeni, etyylibentseeni, styreeni, fenyyliasetylenei ja naftaleeni (Stauffer ym. 2008, 98, muokattu)

Depolymerisaatiossa monomeerien väliset sidokset katkeavat. Mekanismin seurauksena syntyy yleensä vain pyrolysoituvan yhdisteen monomeerimolekyyliä. Tästä syystä ilmiön seurauksena esimerkiksi kromatogrammiin syntyy vain yksi monomeerin piikki, jonka yhdisteen koostumus ei usein ole tyypillinen palavien nesteiden komponenteille tai parafiinisille hiilivedyille. Kuvio 8 havainnollistaa depolymerisaatiota akrylaattipolymeerissa. (Stauffer 2004, 198; Stauffer ym. 2008, 98.)



KUVIO 8. Depolymerisaation mekanismi molekyylitasolla (Stauffer ym. 2008, 99, muokattu)

## 2.4 Kaasukromatografia kemiallisessa palonsyöntutkinnassa

Kaasukromatografia (GC) on eräs kemiallisen analytiikan erittäin laajasti hyödynetyistä menetelmistä, ja sitä käytetäänkin lukuisilla tieteenaloilla. Kaasukromatografiassa vaatimuksena näytteille on, että tutkittavat analyytit saadaan höyrystymään laitteen suorituskyvyn mukaisissa lämpötilarajoissa (Skoog, Holler & Crouch 2007, 788, 791). Tyypillinen kaasukromatografian lämpötilasuorituskysyalue on noin 20–360 °C (McNair & Miller 2009, 24–25). Yleistäen voidaan sanoa, että menetelmä siis sopii yhdisteille, joiden kiehumis-, leimahdus- tai sublimoitumispiste on tällä lämpötila-alueella tai sen alapuolella.

Headspace-tekniikka on eräs kaasukromatografiassa sovellettava näytteensyötömenetelmä. Se soveltuu erityisesti näytteille, joissa on haihtuvia yhdisteitä heikosti haihtuvassa matriisissa ja erityisesti näytteille, joiden analysointi edellyttäisi muuten hankalia tai työläitä menetelmiä. Headspace-tekniikalla tutkittava näyte suljetaan kaasutiiviiseen astiaan ja useimmiten näytettä tämän jälkeen lämmitetään. Lämmityksen myötä näytteessä olevat haihtuvat yhdisteet käyvät läpi olomuodon muutoksen, ja niitä siirtyy astian ilmatilaan. Menetelmän tavoitteena on, että haihtuvat yhdisteet saadaan lämmityksen avulla vakioilavuudessa höyrystymisen ja tiivistymisen suhteen tasapainotilaan. (Sithersingh & Snow 2012, 221–222.)

Headspace-tekniikasta on olemassa muutamia erilaisia variaatioita. Niin sanotussa staattisessa headspace-tekniikassa astiaan suljetun näytteen ilmatilasta otetaan pieni määrä kaasua kaasutiiviillä ruiskulla, jolla se syötetään analyysilaitteeseen. Muita vaihtoehtoja ovat esimerkiksi erilaiset rikastusmenetelmät, joissa näytteen ilmatilasta pyritään keräämään kaasumaiset analyytit inerttiin matriisiin. Rikastusmenetelmillä adsorboidut analyytit yleensä syötetään analyysilaitteeseen termodesorptiolla. (Sithersingh & Snow 2012, 222–227.) Tällaisia adsorptiomenetelmiä ovat muun muassa hiililiuska- ja Tenax-adsorptio sekä kiinteän faasin mikrouutto.

Headspace-näytteenkäsittelyssä haihtuvat yhdisteet täyttävät ilmatilan kunkin aineen höyrynpaineen mukaisesti. Täten tasapainotilanteessa alhaisemman kiehumispisteen yhdisteet esiintyvät suhteellisesti runsaammin näytteen ilmatilassa kuin korkeamman kiehumispisteen yhdisteet. Tästä syystä staattisessa headspace-käsittelyssä alhaisen kiehumispisteen yhdisteet saattavat ilmentyä analyysituloksissa runsaampana verrattuna korkean kiehumispisteen yhdisteisiin. (Stauffer ym. 2008, 395–396; Sithersingh & Snow 2012, 223–224.)

Edellä kuvatulle headspace-tekniikalle vaihtoehtoinen näytteenkäsittelymenetelmä on liuotinuutto. Liuotinuuton periaate on yksinkertainen. Näytettä uutetaan liuottimessa, johon analyytit pyritään liuottamaan. Sopivan liuottimen valintaan vaikuttavat analyyttien kemialliset ominaisuudet, mutta merkitsevin parametri on analyyttien jakaantumiskerroin. Palojätenäytteet uutetaan siirtämällä ne riittävän suureen astiaan ja astiaan lisätään liuotinta niin paljon, että näyte peittyy. Näyttemateriaalia sekoitetaan uuttoliuottimessa, jotta näyte saataisiin mahdollisimman kattavasti kauttaaltaan uutetuksi. Tyypillisesti uutოს suodatetaan ja tarvittaessa konsentroidaan. Konsentroinnissa uutoksesta poistetaan uuttoliuotinta, jolloin liuokseen jäävien analyyttien pitoisuus kasvaa liuotintilavuuden pienentyessä. Näytteenkäsittelyn jälkeen uutოს analysoidaan kaasukromatografilla nesteinjektiona. (Stauffer ym. 2008, 387–395.)

Liuotinuutossa ei yleensä esiinny headspace-näytteenkäsittelyssä ilmenevää matalan kiehumispisteen yhdisteiden korostumista, minkä vuoksi liuotinuutto voi olla välttämätön korkean kiehumispisteen yhdisteiden toteamiseksi headspace-käsittelyn rinnalla. Liuotinuutto ei puolestaan välttämättä sovellu kovinkaan hyvin

ainoaksi näytteenkäsittelymenetelmäksi, koska uuton aikana tai erityisesti mahdollisen konsentroinnin myötä saatetaan näytteestä menettää matalan kiehumispisteen yhdisteet. (Stauffer ym. 2008, 395.)

Liekki-ionisaatiodetektor on yleisin detektiomenetelmä kaasukromatografiassa. Sen rakenne on yksinkertainen, ja se on toimintavarma. Liekki-ionisaatiodetektorissa kaasukromatografista eluoituvat analyytit poltetaan vetyliekissä, jolloin niistä muodostuu ionimuotoisia palamistuotteita. Ionien määrää voidaan epäsuorasti mitata sähkövirran avulla ja mitattavasta sähkövirrasta piirretään kuvaaja ajan funktiona. Liekki-ionisaatiodetektor ei ole kovinkaan altis häiriöille, mistä syystä se soveltuu hyvin tuntemattomien näytteiden testaamiseen. FID:n toistettavuuden ansiosta sillä voidaan saada tietoa tuntemattoman näytteen analyyttien pitoisuudesta. (Klee 2012, 317–319.) Tämä tieto pitoisuudesta on erityisen hyödyllinen, jos näytteille tehdään jatkotutkimuksia massaspektrometrilla, joka on selvästi alttiimpi häiriöille. Massaspektrometrissa ilmenee herkästi ongelmia, mikäli esimerkiksi tutkittavan näytteen analyyttien tai matriisiyhdisteiden pitoisuudet ovat liian korkeat laitteen suorituskyykyyn nähden.

Massaspektrometri on toinen hyvin yleinen detektiomenetelmä kaasukromatografiassa. Sen etuja ovat puolestaan erinomainen herkkyys, monipuolisuus ja kyky identifioida yhdisteitä. Erilaisia massaspektrometreja on lukuisia ja eri variaatioiden yhdistelmät kasvattavat laitteiden kirjoa entisestään. (Skoog ym. 2007, 281; McNair & Miller 2009, 126–127.) Tavanomaisin tyyppi kaasukromatografiassa kuitenkin lienee elektronipommitus-ionisaation, kvadrupolianalysointorin ja elektronimonistinputkidetektorin yhdistelmä. Skoogin, Hollerin ja Crouchin (2007) mukaan tällaisessa MS-laitteessa kaasukromatografilta tulevat yhdisteet ionisoidaan elektronisuihkulla, minkä jälkeen molekyyli-ionien lentorataa ohjataan sähkö- ja magneettikenttien avulla tyhjiössä yhdensuuntaisten sähkömagneettisauvojen välissä. Muuttuvilla sähkö- ja magneettikentillä harhautetaan molekyyli-ionien lentoratoja siten, että määrätillä ajanhetkellä vain tietynmassaiset ionit päätyvät detektorille. Elektronimonistinputkessa yksittäisen molekyyli-ionin törmäyksestä voidaan elektronien sekundääriemission avulla tuottaa vahvistettu sähköinen signaali, josta kromatogrammi voidaan piirtää. (Skoog ym. 2007, 284–285, 287–289, 552–554.)

### 3 MITTAUS- JA MÄÄRITYSMENETELMÄT

#### 3.1 Menetelmäparametrit ja työvälineistö

Työn GC-FID-analyysit tehtiin Agilent 7890A -laitteella ja GC-MS-analyysit Agilent 7890B -kaasukromatografilla ja Agilent 5977B -massaspektrometrin yhdistelmälaitteella. Headspace- ja uuttoanalyysien suorittamiseen GC-FID:llä sovellettiin FINAS-akkreditoitua PKEM1-menetelmää, jossa ohjeistetaan palavien nesteiden sekä kynttilöille ja sytytyspaloille tyyppisten parafiinien GC-FID-analyysimenetelmät (Keskusrikospoliisi 2019b). Vastaavasti GC-MS-analyysihin sovellettiin PKEM2-menetelmää, joka myös on FINAS-akkreditoitu (Keskusrikospoliisi 2019a). Näytteet taltioitiin headspace-analyysijä varten Ampac-pusseihin, jotka on validoitu rikosteknisen laboratorion käyttöön (Palonkoski 2013). Taulukkoon 1 on kirjattu analyysilaitteiden kolonnien ominaisuudet.

TAULUKKO 1. Analyysihin käytettyjen kolonnien ominaisuudet

|                  | GC-FID                                   | GC-MS                                    |
|------------------|--|--|
| Valmistaja       | Agilent                                  | Agilent                                  |
| Tuotetunnus      | 19091J-433                               | 19091S-433                               |
| Pituus           | 30 m                                     | 30 m                                     |
| Sisähalkaisija   | 250 µm                                   | 250 µm                                   |
| Filmin paksuus   | 0,25 µm                                  | 0,25 µm                                  |
| Stationäärifaasi | HP-5<br>(5 % fenyyli-metyyli-siloksaani) | HP-5<br>(5 % fenyyli-metyyli-siloksaani) |

Headspace-määritykset näytteille tehtiin edeltävässä teoriaosassa kuvatulla staattisella headspace-käsittelyllä lämpökaapissa lämmitetystä näytteestä. Käsintehävään ilmatilanäytteenottoon käytettiin kaasutiivistä Hamilton 1002RN -ruiskua. Ilmatilanäytteenottoon käytettyä ruiskua säilytettiin lämpökaapissa 100 °C lämpötilassa. Ruiskun lämmittämisellä pyrittiin estämään analyyttien tiivistyminen ruiskun sisään näytteenottovaiheessa, ja sen jälkeen. Taulukossa 2 on esitetty GC-FID-laitteen headspace-menetelmän parametrit.

TAULUKKO 2. GC-FID-laitteen headspace-menetelmän laiteparametrit, kolonniuunin lämpötilaohjelman ensimmäisellä ja kolmannella rivillä on lämpötilan jälkeen suluissa ilmoitettu ohjelman isoterminen aika kyseisessä lämpötilassa

---

|   |   |
|---|---|
| Kolonniuunin lämpötilaohjelma                 | 35 °C (2 min),<br>14 °C/min,<br>270 °C (10 min) |
| Kantokaasun virtausnopeus                     | helium 1 ml/min                                 |
| Vetykaasun virtausnopeus                      | 40 ml/min                                       |
| Ilman virtausnopeus                           | 450 ml/min                                      |
| Make up –kaasun virtausnopeus                 | 40 ml/min                                       |
| Inletin lämpötila                             | 250 °C  |
| Split-suhde                                   | 1:36  |
| Detektorin lämpötila                          | 280 °C  |
| Retentioaikaluokitus                          | 4,85 min (tolueeni)                             |
| Headspace-näytteen injektio-<br>tila-<br>vuus | 1 ml  |

---

Massaspektrometrituloksia tulkittiin laboratorion omien massaspektrikirjastojen avulla, johon on talletettu tyypillisimpiä ja merkittävimpiä palonsyöntutkinnan yhdisteitä. Jotta näytteessä esiintyvä löydös voitiin määrittää tunnistetuksi yhdisteeksi, täytyi näytteen massaspektrissä esiintyä oletetun yhdisteen molekyyli-  
piikki. Lisäksi retentioajan tuli vastata määrätyn vaihteluvälin sisällä kirjastospekt-  
rin yhdisteen retentioaikaa. Kriteerinä oli myös, että tunnistuksen laatulukuarvon  
tuli olla yli 80 tulkittuna Agilent MSD Chemstation Data Analysis  
-ohjelmistossa. Tulosten tulkinnassa apuna käytettiin myös kaupallista Wiley-  
massaspektrikirjastoa, erityisesti laboratorion kirjastoon kuulumattomien yhdis-  
teiden määrittämiseen. Wiley-kirjaston tunnistuksia käytettiin lähinnä suuntaa an-  
tavina, koska sen avulla saaduista tunnistuksista ei ole riittävää varmuutta eikä  
kirjaston yhdisteille ole määritetty retentioaikoja. Taulukossa 3 on esitetty GC-  
MS-laitteen headspace-menetelmän parametrit.



TAULUKKO 3. GC-MS-laitteen headspace-menetelmän laiteparametrit, kolonniuunin lämpötilaohjelman ensimmäisellä, kolmannella ja neljännellä rivillä on lämpötilan jälkeen sulussa ilmoitettu ohjelman isoterminen aika kyseisessä lämpötilassa

|  |   |
|--|---|
| Kolonniuunin lämpötilaohjelma            | 35 °C (2 min),<br>10 °C/min,<br>260 °C (0 min),<br>post run -lämpötila 300 °C (2 min) |
| Kantokaasun virtausnopeus                | helium 1,1 ml/min   |
| Inletin lämpötila                        | 250 °C  |
| Split-suhde                              | 1:27,1  |
| Siirtolinjan lämpötila                   | 310 °C  |
| Detektorin ionilähteen lämpötila         | 230 °C  |
| Detektorin kvadrupolin lämpötila         | 150 °C  |
| Mitattavien ionien massaväli             | 19–450 m/z  |
| Retentioaikaluokitus                     | 4,30 min (tolueeni)   |
| Headspace-näytteen injektio-<br>tilavuus | 1 ml  |

Näytteiden uuttamiseen parafiinisten hiilivetyjen toteamiseksi käytettiin kaasukromatografialaatuista n-heptaania. Vastaavasti kuin headspace-analyysissä, myös uuttojen osalta kukin näyte analysoitiin ensin GC-FID-laitteella. Saatujen tulosten perusteella määritettiin kunkin näytteen mahdollinen jatkokäsittelyn tarve. Tapauskohtaisesti negatiiviset uutokset konsentroitiin pyöröhaihdutuksella ja väkevät uutokset laimennettiin tarvittavaan pitoisuuteen. Näyteuutosten konsentroidiin käytettiin Büchi Rotavapor R-210 -pyöröhaihdutuslaitteistoa. Taulukossa 4 on esitetty GC-FID-laitteen menetelmäparametrit uuttoanalyysille. Uuttoanalyysiin kromatografeissa käytettiin taulukossa 1 ilmoitettuja kolonneja.

TAULUKKO 4. Liutinuutosten analysointiin käytetyn GC-FID-menetelmän laiteparametrit, kolonniuunin lämpötilaohjelman ensimmäisellä ja kolmannella rivillä on lämpötilan jälkeen suluissa ilmoitettu ohjelman isoterminen aika kyseisessä lämpötilassa

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Kolonniuunin lämpötilaohjelma | 35 °C (2 min),<br>14 °C/min,<br>280 °C (20 min) |
| Kantokaasun virtausnopeus     | helium 1 ml/min                                 |
| Vetykaasun virtausnopeus      | 40 ml/min                                       |
| Ilman virtausnopeus           | 450 ml/min                                      |
| Make up -kaasun virtausnopeus | 40 ml/min                                       |
| Inletin lämpötila             | 280 °C  |
| Split-suhde                   | 1:100   |
| Detektorin lämpötila          | 280 °C  |
| Retentioaikalukitus           | 20,00 min (pentakosaani)                        |
| Näytteen injektioilavuus      | 1 µl  |

Epäselvät parafiinilöydökset varmistettiin massaspektrometrimenetelmällä, jolla selvitettiin kromatogrammin piikkien koostumukset. Mikäli MS-tulosten ja kappaleessa 2.1.2 esitettyjen kriteerien perusteella piikit olivat n-alkaaneja, määritettiin näyte positiiviseksi. Taulukossa 5 on esitetty GC-MS-laitteen menetelmäparametrit uuttoanalyysille. Uutosten analysointiin nesteinjektiona GC-FID:lla ja GC-MS:lla käytettiin Agilent 7693 -näytteenäyttäjää.

TAULUKKO 5. Liutinuutosten analysointiin käytetyn GC-MS-menetelmän laiteparametrit, kolonniuunin lämpötilaohjelman ensimmäisellä, kolmannella ja neljännellä rivillä on lämpötilan jälkeen suluissa ilmoitettu ohjelman isoterminen aika kyseisessä lämpötilassa

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| Kolonniuunin lämpötilaohjelma    | 35 °C (2 min),<br>14 °C/min,<br>280 °C (20 min),<br>post run -lämpötila 300 °C (2 min) |
| Kantokaasun virtausnopeus        | helium 1,1 ml/min  |
| Inletin lämpötila                | 280 °C   |
| Split-suhde                      | 1:27,1   |
| Siirtolinjan lämpötila           | 310 °C   |
| Detektorin ionilähteen lämpötila | 230 °C   |
| Detektorin kvadrupolin lämpötila | 150 °C   |
| Mitattavien ionien massaväli     | 19–550 m/z   |
| Retentioaikalukitus              | 19,40 min (pentakosaani)   |
| Näytteen injektioilavuus         | 1 µl   |

### 3.2 Laadunvarmistus

Työssä käytettyjen analyysilaitteiden toimintakuntoisuus testattiin säännöllisesti ennen näytteiden analysointia. Headspace-menetelmissä kaasukromatografien ja ruiskujen puhtaus tarkistettiin jokaisena päivänä ennen näytteiden analysointia injektoimalla 1 ml huoneilmaa kaasukromatografiin näytteiden injektointiin käytetyllä kaasutiiviillä ruiskulla. Mikäli pohja-ajon kromatogrammissa ilmeni minkäänlaisia piikkejä, joiden intensiteetti oli yli 0,5 pA, hylättiin pohja-ajo. Pohja-ajo hylättiin myös, jos kromatogrammissa oli todettavissa matalassakin intensiteetissä jonkin tunnetun palavan aineen kromatogrammi. Tällaisissa tilanteissa analyysilaitte puhdistettiin ja pohja-ajo uusittiin, kunnes hyväksymisen kriteerit täyttyivät.

Kaasukromatografien herkkyytaso headspace-analyyseissä tarkistettiin viikoittain. Seuranta tehtiin GC-FID- ja GC-MS-laitteilla analysoimalla referenssinäyte jokaisen viikon alussa. Referenssinäytteen hyväksymisen edellytyksenä oli, että kromatogrammin vasteen ja yhdisteiden retentioaikojen tuli olla tiettyjen

vaihteluvälien sisällä. Tällä tavoin mahdolliset laitteiden herkkyyksien vaihtelut kyettiin havaitsemaan ja aloittamaan ajoissa tarvittavat toimenpiteet herkkyyssojen nostamiseksi. Kaikissa analyysimenetelmissä käytettiin retentioaikalukitusia. Retentioaikalukitusten paikkansa pitävyyttä seurattiin referenssinäytteiden retentioaikoja seuraamalla.

Uuttoanalyyseissä laitteiden puhtaus todettiin analysoimalla puhdasta uuttoliuotinta. Mikäli liuotinajojen kromatogrammeissa todettiin edes matalissa intensiteeteissä parafiinisten hiilivetyjen profiili, hylättiin pohja-ajo. Analyysilaitte puhdistettiin tarvittaessa ja liuotinajo uusittiin. Jokaisen näyteajosekvenssin yhteydessä analysoitiin referenssinäytteenä tunnetunpitoinen parafiinivahakynttilän heptaanuuotos. Referenssinäytteen hyväksymisen kriteerinä oli, että n-alkaanien piikkien intensiteetit ylittivät verifiointissa määritetyn vähimmäistason ja pentakosaanin retentioajan tuli olla tietyn vaihteluvälin sisällä.

## 4 TYÖN SUORITUS

### 4.1 Näytteet

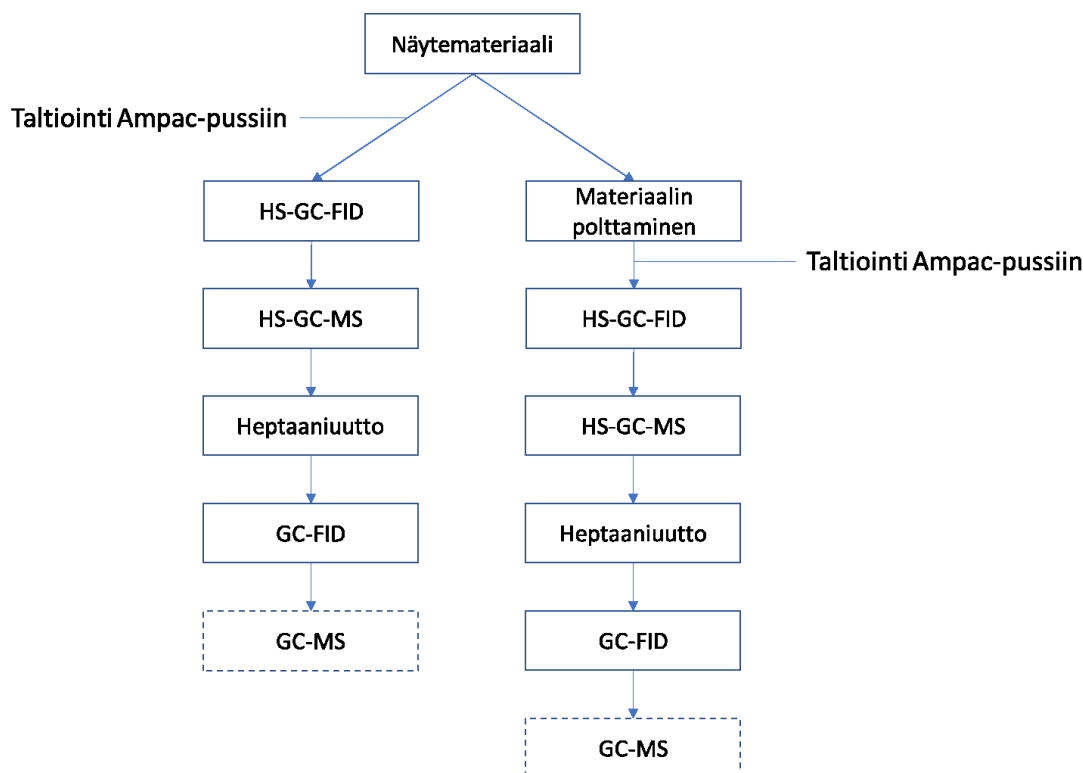
Opinnäytetyön näytemateriaalit valittiin toimeksiantajaorganisaation tarpeiden lähtökohdista. Valitut materiaalit ovat ominaisuuksiltaan tai koostumukseltaan sellaisia, että niihin liittyy erityistä mielenkiintoa kemiallisen palonsyöntutkimuksen kannalta. Useat niistä ovat sellaisia, joita on kohdattu aiemmin rikostutkintänäytteissä. Vaikka erilaiset taustamatriisi-ilmiöt ja niistä peräisin olevat kemialliset yhdisteet tunnetaan hyvin, riippuvat kyseiset ilmiöt kokonaisuutena kuitenkin voimakkaasti käytettävästä analyysilaitteistosta ja näytemateriaalien ominaisuuksista. Eri laboratorioissa käytetään eri näytteenkäsittelymenetelmiä sekä analyysilaitteparametreja, mitkä kaikki vaikuttavat esimerkiksi kromatogrammien profiileihin. Näistä syistä jokaisen laboratorion on lähes välttämätöntä ylläpitää omaa taustamatriisitietokantaa. Toisaalta eräiden näytemateriaalien epäiltiin sisältävän parafiinisia hiilivetyjä niiden valmistusprosessin myötä, minkä vuoksi niiden mahdollisista parafiinilöydöksistä haluttiin saada kokeellista tietoa. Tällaisia materiaaleja ovat esimerkiksi lastulevypohjaiset tuotteet ja kumituotteet. Taulukkoon 6 on kirjattu työhön valitut näytemateriaalit.

TAULUKKO 6. Työhön valitut taustamatriisinäytteet

| Tunniste | Tuote                                 | Käyttötarkoitus                    |
|----------|---------------------------------------|------------------------------------|
| T-227    | Vinyylilaminaattilaatta               | lattiapinnoite sisäkäyttöön        |
| T-228    | Kumipohjainen vinyylilaminaattilaatta | lattiapinnoite sisäkäyttöön        |
| T-229    | Collegekangas (puuvilla+PU)           | vaatetus                           |
| T-230    | Ulkoilukangas (PET)                   | vaatetus                           |
| T-231    | Palosuojattu polyesterikangas         | sisustus ja verhoilu               |
| T-232    | Meleerattu sekoitekangas              | sisustus ja verhoilu               |
| T-233    | Sekoitekangas                         | sisustus ja verhoilu               |
| T-234    | Polyamidipaljettikangas               | vaatetus                           |
| T-235    | Polyuretaanipaljettikangas            | vaatetus                           |
| T-236    | Polyesteripaljettikangas              | vaatetus                           |
| T-237    | Sifonkikangas (PET)                   | vaatetus                           |
| T-238    | Villasekoitekangas                    | vaatetus                           |
| T-239    | Fleecekangas (PET)                    | vaatetus                           |
| T-240    | Puuvillakangas (100 % puuvilla)       | sisustus ja verhoilu               |
| T-241    | Keinonahka (PET+PVC)                  | vaatetus                           |
| T-242    | Tikkikangas (PET)                     | vaatetus                           |
| T-243    | Kierrätyskumimatto                    | sisustus                           |
| T-244    | Kumipohjainen kynnysmatto             | sisustus                           |
| T-245    | Muovimatto                            | lattiapinnoite                     |
| T-246    | Ftalaatiton muovimatto                | lattiapinnoite                     |
| T-247    | Komposiittiterassilauta               | terassien kansilaudoitus           |
| T-248    | Polkupyörän ulkorengas                |                                    |
| T-249    | Polkupyörän sisärengas                |                                    |
| T-250    | Liukuesteverkko                       | maton alle laitettava liukumiseste |
| T-251    | Kerniliina                            | sisustus                           |
| T-252    | Kosteantilan matto                    | kosteiden tilojen matto            |
| T-253    | Kumipintainen työhansikas             |                                    |
| T-254    | Kumipohjainen terassimatto            | sisustus                           |
| T-255    | Kumilevy                              | useita                             |
| T-256    | Vahakangas (PVC)                      | sisustus                           |
| T-257    | Vahakangas (PVC)                      | sisustus                           |
| T-258    | Kovalevy (puukuitulevy)               | rakentaminen                       |
| T-259    | OSB-levy                              | rakentaminen                       |
| T-260    | Lastulevy                             | rakentaminen                       |
| T-261    | Keittiötaso (lastulevy)               | rakentaminen                       |
| T-262    | Melamiinilevy (lastulevy)             | rakentaminen                       |
| T-263    | Filmivaneri                           | rakentaminen                       |
| T-264    | Kumisaapas                            | vaatetus                           |
| T-265    | Kumisaapas                            | vaatetus                           |
| T-266    | Korkki-vinyyli-laminaattilaatta       | rakentaminen                       |
| T-267    | Askeläänieristemuovi                  | rakentaminen                       |

Näytteet hankittiin tavarataloista ja erikoisliikkeistä. Jokaisesta näytemateriaalista kirjattiin saatavilla olevat tiedot laboratorion käytössä olevaan vertailuaineiden tietokantaan, johon lopuksi myös analyysien tulokset liitettiin. Kaikki materiaalit valokuvattiin ja valokuvat liitettiin tietokantaan.

Näyttemateriaalit jaettiin kahdeksi eräksi, joista toinen analysoidiin polttamattomana ja toinen polttamisen jälkeen. Näyte-erien materiaalmäärät on kirjattu liitteen 1 taulukkoon 7. Polttamattomana analysoidut näytteet taltioitiin valokuvauksen jälkeen Ampac-palonäytepusseihin, jotka suljettiin kuumasaumaamalla. Kuvio 9 havainnollistaa työn analyysien eri vaiheita.



KUVIO 9. Opinnäytetyön analyysien vaiheet, uuttojen jälkeiset GC-MS-analyysit on merkitty katkoviivalla, koska ne tehtiin vain tarvittaessa

## 4.2 Headspace-analyysit

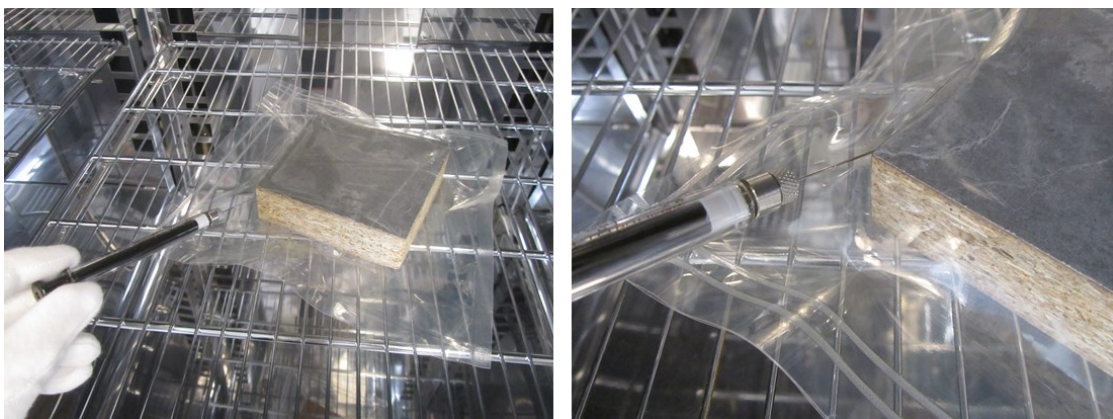
Headspace-analyysijä varten näytteet taltioitiin Ampac-pusseihin. Ampac-pussit valmistettiin kullekin näytteelle leikkaamalla varastorullasta sopivan kokoisia pussiainioita. Pussiainioihin tehtiin kaksinkertaiset reunasaumat kuumasaumaamalla. Pussien koot sovitettiin jokaiselle näytteelle siten, että pussiin jäävä ilma-tila oli mahdollisimman pieni, mutta kuitenkin siten, että lämmityksen aikana pussin sisällä olevalla kaasulla olisi varaa laajeta. Kuvan 1 kuvasarja havainnollistaa headspace-näytteiden taltiointia.

**A****B****C****D**

KUVA 1. Headspace-näytteiden taltiointi, A: Ampac-näytepussi-aiheen leikkaaminen varastorullasta, B: näytteen taltiointi pussiin, C: pussin sulkeminen kaksinkertaisella kuumasaumalla, D: valmis headspace-näyte

Headspace-analyysissä jokainen näyte analysoitiin ensin GC-FID-laitteella. Näytteen Ampac-pussiin taltioinnin jälkeen sitä lämmitettiin lämpökaapissa 80 °C lämpötilassa 40 minuuttia. Välittömästi lämmityksen jälkeen Ampac-pussin sisältä otettiin ilmatilanäyte pistämällä kuumalla kaasutiivillä ruiskulla pussin seinämän läpi. Ruiskun mäntää pumpattiin noin viisi kertaa näytteen ilmatilassa ruiskun ilmatilan kyllästämiseksi. Pussista otettu ilmatilanäyte syötettiin sitten ruiskulla suoraan kaasukromatografiin. Ampac-pussin pistokohta suljettiin välittömästi headspace-näytteenoton jälkeen polyimiditeipillä, jotta mahdolliset haihtuvat yhdisteet eivät diffundoituisi syntyneen reiän kautta. Kuva 2 havainnollistaa headspace-näytteenottoa.





KUVA 2. Headspace-näytteenotto pistämällä kaasutiiviillä headspace-ruiskulla näytteen Ampac-pussin seinämän läpi

Jokainen näyte tutkittiin ensin GC-FID-laitteella ja saatujen tulosten perusteella määritettiin headspace-injektiotilavuus GC-MS-laitteelle. FID-detektori kestää selvästi paremmin näytemäärien ylikuormitusta kuin massaspektrometri. Koska ennalta ei ollut tietoa millaisia löydöksiä ja pitoisuuksia näytteistä todetaan, määritettiin nämä muuttujat ennen MS-analyysia FID-detektiolla. Mikäli näytteessä esiintyi hyvin suuria analyyttipitoisuuksia, syötettiin GC-MS-laitteelle näytteestä pienempi näytetilavuus.

Headspace-tekniikalla tehtyä GC-MS-analyysia varten näytteiden annettiin jäähtyä headspace-GC-FID-analyysin jälkeen huoneenlämpöiseksi. Jäähdytymisen jälkeen näyte lämmitettiin uudestaan, ja siitä otettiin ilmatilanäyte vastaavalla tavalla kuin edellä kuvatussa headspace-GC-FID-analyysissä.

### 4.3 Uuttoanalyysit

Heptaaniuuttoja varten kunkin näytteen headspace-analyyseihin käytetty Ampac-pussi leikattiin auki ja näytemateriaali siirrettiin pussista soveltuvan kokoiseen keitinlasiin. Keitinlasiin lisättiin pienissä erissä kaasukromatografialaatuista heptaania ja näytettä sekoiteltiin lasisauvalla liuottimessa. Tavoitteena oli uuttaa näytteet mahdollisimman pienellä liuotinmäärällä. Kun näytettä oli uutettu muutama minuutti ajan, uutos suodatettiin Whatman 597 1/2 -suodatinpaperin läpi säilytyspulloon. Mahdollisten kontaminaatioiden poissulkemiseksi keitinlasit, lasisuppilot ja lasisauvat uutettiin 10 millilitralla heptaania ennen jokaista

uuttokertaa. Tämä astiauutos analysoitiin kaasukromatografilla näyteuutosten ohella. Menettelyn tarkoituksena oli varmistaa, että astioissa ei ollut parafiinivahajäänteitä, joista mahdolliset positiiviset parafiinilöydökset olisivat voineet syntyä. Uuttoihin käytetyn uuttoliuottimen määrä näytteiden välillä vaihteli 20 ml ja 130 ml välillä. Liuottimen kulutukseen vaikuttivat kunkin näytteen ominaisuudet, kuten materiaalmäärä ja huokoisuus.

Uutokset analysoitiin nesteinjektiona GC-FID-laitteella luvussa 3.1 kuvatulla menetelmällä. Jos parafiinilöydös näytteestä oli epäselvä, uutokset analysoitiin GC-MS-laitteella nesteinjektiona. Epäselviä löydöksiä olivat kromatogrammit, joissa esiintyi n-alkaanien piikkien lisäksi ylimää räisiä suuria piikkejä tai matriisien pyrolyysi- ja palamistuotteita. Massaspektrometrilla analysoitiin myös uutokset, joissa todettiin parafiinisia hiilivetyjä pienessä intensiteetissä (1–2 pA). Selkeitä parafiinilöydöksiä ei ollut tarpeen tutkia massaspektrometrilla, koska niissä parafiinit voitiin todeta GC-FID-kromatogrammin profiilin ja retentioaikojen perusteella.

GC-FID-laitteella analysoidut näyteuutokset, jotka tulkittiin parafiinisten hiilivetyjen osalta negatiivisiksi, konsentroidiin pyöröhaihdutuksella mahdollisimman pienen näytetilavuuteen. Konsentroidut näyteuutokset analysoitiin uudestaan GC-FID-laitteella ja tämän jälkeen vielä GC-MS-laitteella, mikäli niissä ilmeni epäselviä parafiinivahalöydöksiä.

Kokeellisen työn ohessa suoritettiin testi, jonka tavoitteena oli määrittää suuntaavasti parafiinisten hiilivetyjen siirtymistä materiaalista toiseen pintakosketuksen seurauksena. Tarve testaamiselle havaittiin työn suoritusvaiheessa, kun eräästä työssä näytteenä olleesta kumipintaisesta työhansikkaasta (näyte T-253) todettiin parafiinisia hiilivetyjä heptaanuutolla. Kyseinen hansikas on esitetty kuvassa 3. Eräitä näytteitä, joista todettiin parafiineja, oli laboratoriossa käsitelty vastaavanlaisia hansikkaita käyttäen. Tämän vuoksi heräsikin epäily siitä, olisiko näihin näytteisiin voinut siirtyä hansikkaista parafiineja.



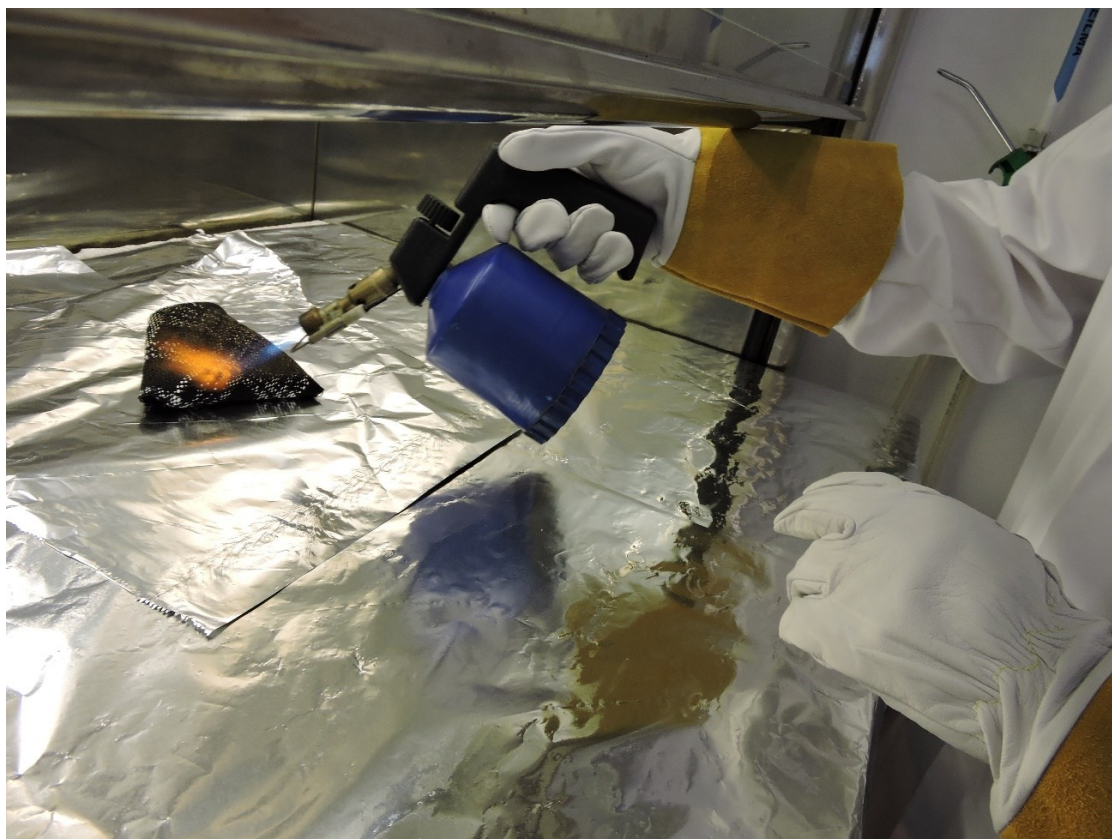
KUVA 3. Näyte T-253 (työhansikas)

Testiä varten taltioitiin yksi pari uusia, käyttämättömiä työhansikkaita ja yksi pari laboratoriossa käytettyjä hansikkaita. Parafiinisten hiilivetyjen siirtymistestauksista varten kahden puhtaan keitinlasin ulkopinnat uutettiin mahdollisimman pienellä määrällä heptaaania. Astioiden ulkopinnat uutettiin, jotta voitiin varmistua siitä, että lasipinta ei ollut jo ennestään kontaminoitunut parafiineilla. Astiat kuivattiin liuottimesta lämpökaapissa 80 °C lämpötilassa tunnin ajan, minkä jälkeen uutettujen pintojen koskettamista pyrittiin välttämään mahdollisimman tarkoin. Tämän jälkeen testattavilla hansikkailla paineltiin ja pyyhittiin keitinlasin ulkopintoja. Lopuksi keitinlasien ulkopinnat uutettiin uudelleen pienellä määrällä heptaaania mahdollisesti lasipintaan jääneiden parafiinisten hiilivetyjen liuottamiseksi. Puhtaiden keitinlasien uutot ja hansikaskontaktissa olleiden pintojen uutokset analysoitiin GC-FID-laitteella nesteinjektiomenetelmällä, jonka parametrit on ilmoitettu taulukossa 4.

#### 4.4 Materiaalien polttaminen

Polttokokeissa kustakin näytteestä poltettiin liitteen 1 taulukossa 7 ilmoitettu näytemäärä. Materiaalit poltettiin butaani-propaani-nestekaasupoltinta käyttäen,

koska nestekaasu ei tuota analyysimenetelmiä häiritseviä kontaminaatiota. Kuvassa 4 on esitetty työssä materiaalien polttamiseen käytetty tila ja välineistöä. Näytteet poltettiin hyvin tuuletetussa vetokaapissa. Kuumuutta kestävässä alustana käytettiin paksua kivilevyä, joka päällystettiin alumiinifoliolla. Jokaista näytettä varten folion päälle asetettiin vielä yksi erillinen alumiinifolioarkki, joka vaihdettiin jokaista näytettä varten. Menettelyllä pyrittiin estämään näytteiden mahdollinen ristikontaminaatio.

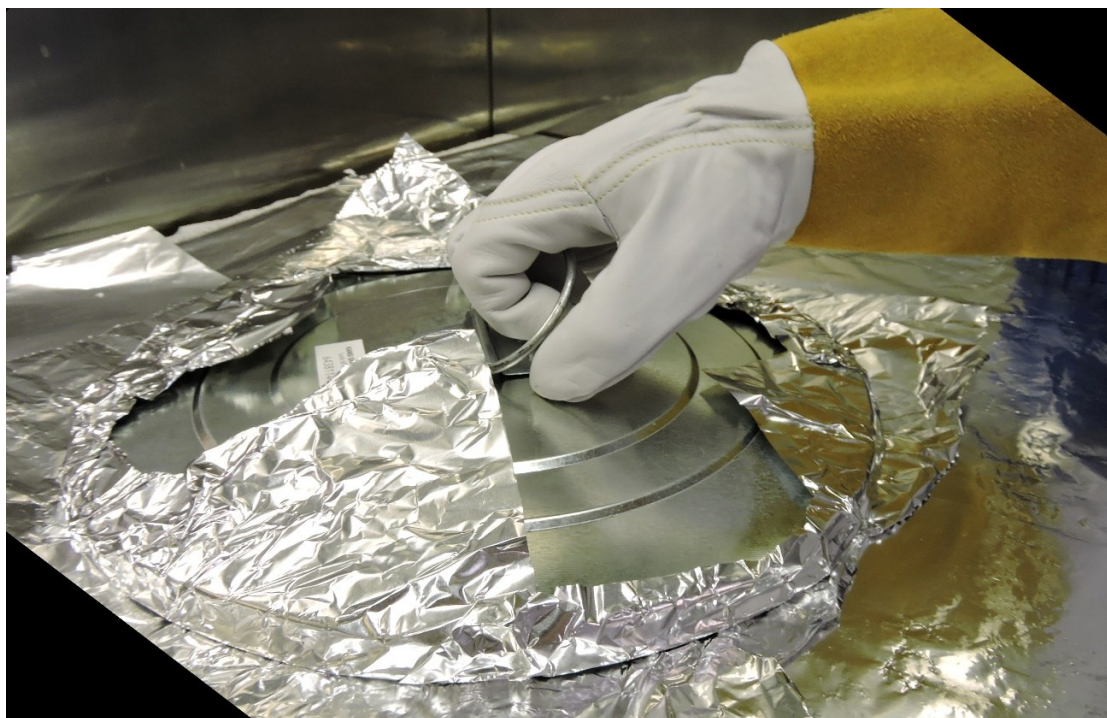


KUVA 4. Tila, jossa näytteiden polttokokeet tehtiin

Polttokoetta varten näyte asetettiin alustafolion päälle ja sitä lämmitettiin nestekaasupolttimella melko pienellä liekillä. Näytettä pyrittiin lämmittämään tasaisesti joka puolelta. Lämmitystä jatkettiin niin kauan, kunnes materiaali syttyi palamaan liekillä, minkä jälkeen sen annettiin hetki palaa ilman ulkoista lämmitystä. Mikäli näytemateriaali ei syttynyt palamaan, jatkettiin kaasupolttimella lämmittämistä, kunnes näytemateriaali oli selvästi sulanut tai hiiltynyt. Koska ennalta ei ollut tarkkaa tietoa siitä, kuinka hyvin materiaalit palavat, määritettiin kunkin materiaalin polttamisaika työtä tehdessä jokaisen näytteen kohdalla erikseen. Pää tavoitteena oli polttaa materiaaleja siten, että merkittävä osa näytteestä oli palanut, mutta kuitenkin siten, että palamatonta materiaalia oli vielä näytteestä jäljellä.



Näytteiden täydellisen tuhkaantumisen estämiseksi palaminen tukahdutettiin soveltuvaksi arvioidun polttamisajan jälkeen. Tähän tarkoitukseen käytettiin metallista kantta, joka oli vuorattu jokaisen näytteen kohdalla vaihdettavalla alumiinifolioarkilla (kuva 5).



KUVA 5. Näytemateriaalien polttokokeissa tukahduttamiseen käytetty kansi

Polttamisen jälkeen näytteiden annettiin hetken ajan jäähtyä alustafolionsa päällä vetokaapissa, minkä jälkeen näytemateriaali erotettiin foliosta ja taltioitiin Ampac-pussiin. Pussit suljettiin kuumasaumaamalla. Osa näytteistä suli tai paloi kiinni polttoalustana käytettyyn alumiinifolioarkkiin. Muutaman tällaisen näytteen kohdalla foliota ei onnistuttu taltiointivaiheessa erottamaan näytteen palojäänteistä, joten nämä näytteet taltioitiin Ampac-pusseihin alustafolionsa kanssa. Kuvassa 6 on esitetty eräs alustafolioon tarttunut näyte. Kemiallisesti alumiinifoliossa on hyvin vähän kontaminaatioita palonsyöntutkinnan kannalta, mutta polttokokeissa kohdattujen eräiden näytteiden tarttumisongelmien vuoksi ja muidenkin kontaminaatioiden poissulkemiseksi, työssä käytettyä foliota analysoitiin kaikilla työn analyysimenetelmillä. Puhdasta foliota analysoitiin arkillinen polttamattomana sekä kaasupolttimella kuumennettuna, kummatkin sekä headspace-käsittelyllä että heptaaniuutoksena.



KUVA 6. Näyte T-252 taltioituna Ampac-pussiin alustafolioon tarttuneena polttamisen jälkeen

Työn analyysien kvalitatiivisuudesta johtuen näytemateriaalin hyvin tarkkaa määrää poltettavissa näyte-erissä ei ollut välttämätöntä määrittää. Palonsyidentutkinnan näytteiden näytemateriaalin määrät vaihtelevat muutoinkin hyvin paljon. Toisinaan palojätettä saattaa olla sulanut ja palanut yhteen suuremmaksi massaksi, josta pienikokoisen näytteen ottaminen voi olla tarpeettoman vaikeaa, silloin näytteeksi voidaan ottaa koko massa. Toisaalta joissakin tapauksissa palojäänteitä voi olla vain vähäisiä määriä jäljellä, jolloin näytteeksi taltioidaan pieni materiaalmäärä. Näistä syistä työssä pyrittiin analysoimaan kutakin materiaalia keskimääräisen tutkintanäytteen näytemateriaalia vastaava määrä. Toisaalta laboratoriotyön kannalta pienemmät näytemäärät tutkimuksessa olivat helpompia käsitellä.

## 5 TULOKSET

Liitteissä 2 ja 4 esitetyissä headspace-analyysien tuloskoostetaulukoissa näytteet on luokiteltu headspace-GC-FID-analyysin perusteella positiivisiksi ja negatiivisiksi. Positiivisiksi määriteltiin näytteet, joiden kromatogrammissa esiintyy piikkejä, joiden intensiteetti oli yli 10 pA ja retentioaika suurempi kuin kaksi minuuttia. Liitteissä 3 ja 5 esitetyissä uuttoanalyysien tuloskoostetaulukoissa näytteet on luokiteltu kolmeen eri kategoriaan GC-FID-analyysin tulosten perusteella. Parafiinisia hiilivetyjä todettiin näytteissä, joiden kromatogrammeissa esiintyi perättäisiä n-alkaaneja, joiden piikkien intensiteetit noudattivat likimain normaalijakaumaa. Lisäksi edellytyksenä oli, että alkaaneista tetrakosaanin, pentakosaanin tai heksakosaanin piikin intensiteetti oli sarjan suurin, ja tämän intensiteetin tuli olla vähintään 1 pA. Yksittäisiä piikkejä näytteiden uutoksissa todettiin, jos kromatogrammeissa ei todettu n-alkaaneja, mutta muita yli 1 pA intensiteetin piikkejä esiintyi. Muut määriteltiin negatiivisiksi.

Laboratorion taustamatriisitietokantaan kirjattiin kaikki liitteissä 2–5 ilmoitetut tulokset. Edellä kuvatuilla luokitteluilla pyrittiin korostamaan näytejoukosta ne näytteet, joissa todettiin merkittäviä taustamatriisi-ilmiöitä. Tietokantaan talletettiin siis myös negatiivisiksi tulkitut tulokset.

Näytteistä, joita oli yhteensä 41 kappaletta, yhdeksän määriteltiin positiiviseksi headspace-analyysin perusteella ennen polttamista. Koostetut tulokset polttamattomien näytteiden headspace-analyyseistä on esitetty liitteen 2 taulukossa 8. Käytännön syistä jokaisen näytemateriaalin kromatogrammia ei liitetä tähän raporttiin, koska kromatogrammeja tuotettiin lopulta yli 200 kappaletta.

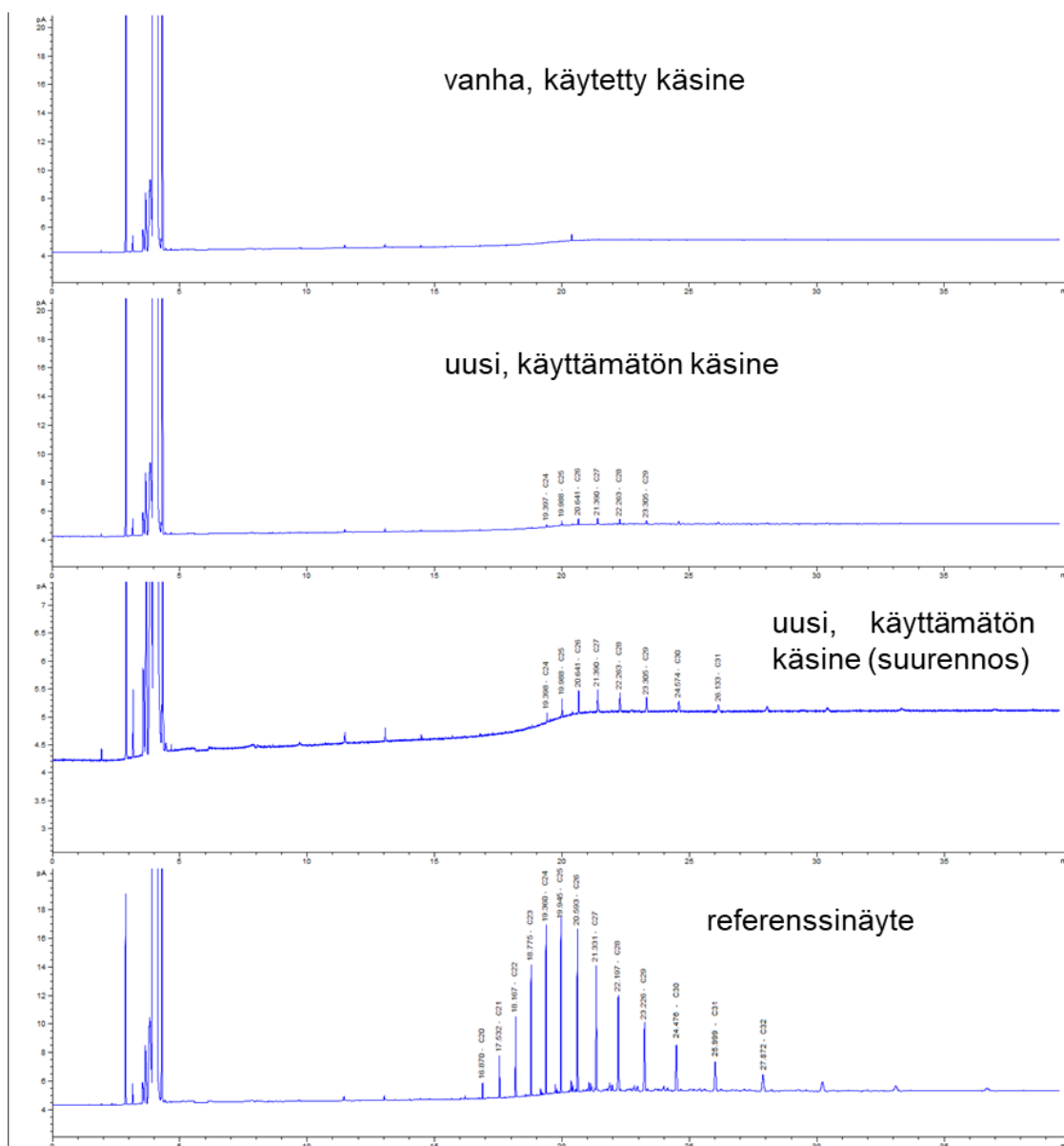
Polttamattomien näytteiden heptaaniuutoista parafiineja todettiin kymmenessä näytteessä. Yksittäisiä piikkejä, jotka eivät selvästikään olleet parafiinisia hiilivetyjä, todettiin 20 näytteestä. Näitä yksittäisten piikkien löydöksiä ei varmistettu massaspektrometrilla, koska jo kromatogrammin muodon perusteella oli selvää, etteivät kyseiset piikit olleet peräisin n-alkaaneista. Loput 11 näytettä olivat negatiivisia parafiinisten hiilivetyjen osalta. Kooste polttamattomien materiaalien heptaaniuuttojen tuloksista on kirjattu liitteen 3 taulukkoon 9.

Näytemateriaalien polttamisen jälkeen 26 näytettä määriteltiin haihtuvien yhdisteiden osalta positiiviseksi. Verrattuna polttamattomien näytteiden tuloksiin, voidaan todeta, että positiivisten näytteiden lukumäärä kasvoi seitsemällätoista näytteellä polttokokeiden myötä. Liitteen 4 taulukkoon 10 on kirjattu poltettujen näytemateriaalien headspace-GC-FID- ja headspace-GC-MS-tulokset.

Poltettujen näytteiden heptaaniuutosten tulokset on esitetty koostetusti liitteen 5 taulukossa 11. Yhteensä kymmenessä näytteessä todettiin polttokokeiden jälkeen parafiinisia hiilivetyjä, ja 18 näytteessä todettiin yksittäisiä piikkejä. Lähes kaikista näytemateriaaleista, joista ennen polttamista todettiin heptaaniuutolla parafiinisia hiilivetyjä, todettiin niitä myös polttamisen jälkeen. Polttokokeissa näytteiden alustana käytetty folio todettiin kaikilla näytteenkäsittelymenetelmillä negatiiviseksi. Alustafoliosta ei siis osoitetusti syntynyt kontaminaatioita poltettuihin näytteisiin.

Kuviossa 10 on esitetty parafiinien siirtymiskykytestin kromatogrammit kummankin työhansikkaan lasikontaktiuitoista. Kyseisistä kromatogrammeista nähdään, että käyttämättömän käsineparin lasikontaktiuitosta todettiin pieniä määriä parafiineja. Vanhan käytössä olleen hansikkaan lasikontaktiuitosta niitä ei puolestaan todettu lainkaan. Lasipintojen heptaaniuutoksista ei todettu parafiinisia hiilivetyjä ennen hansikkaiden kosketustestiä. Täten voidaan siis olla melko varmoja, että hiilivetyjä on siirtynyt hansikkaista lasipintoihin näiden kontaktien seurauksena.





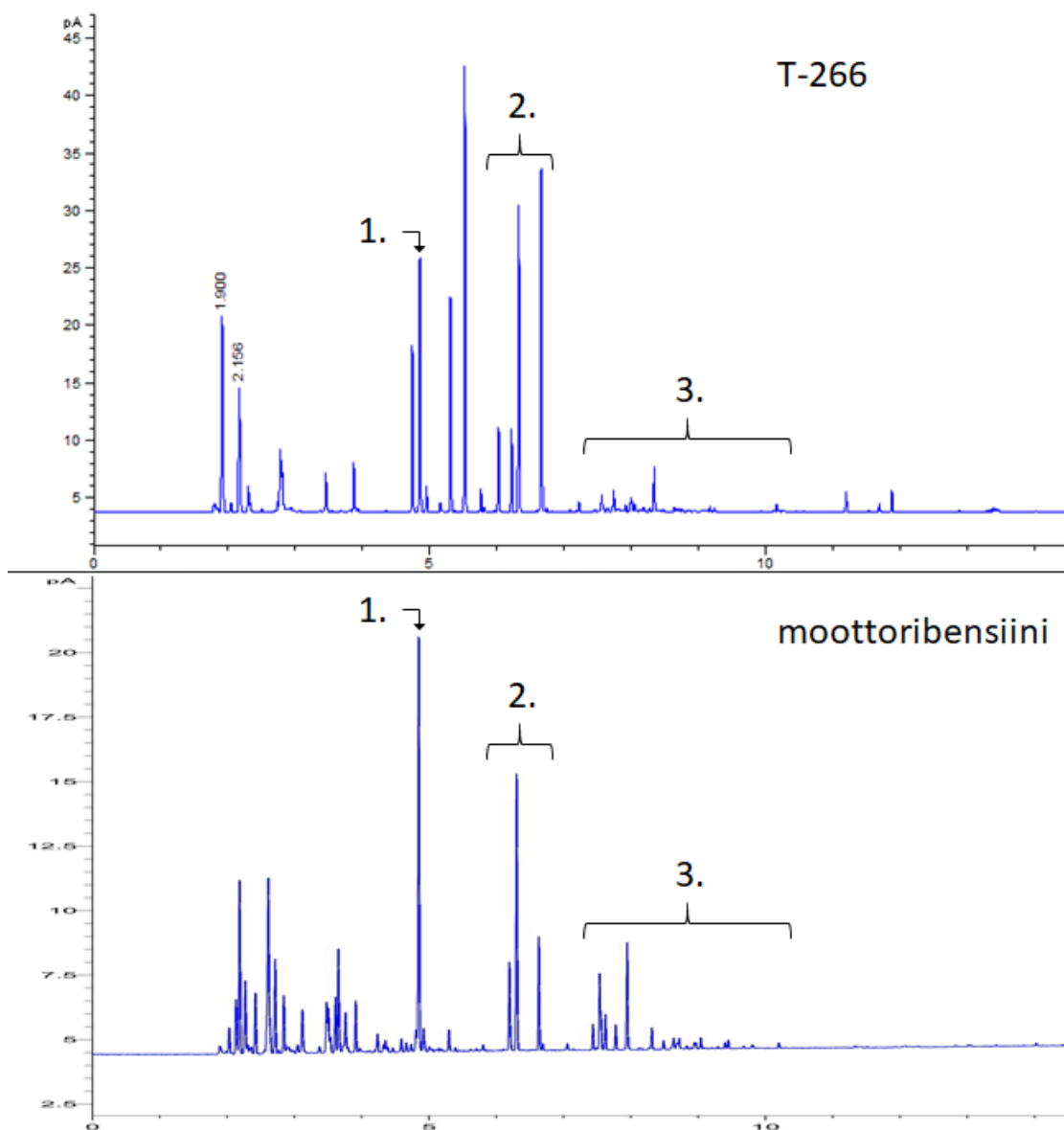
KUVIO 10. Lasipintojen heptaaniuutosten GC-FID-kromatogrammit hansikkailla pyyhkimisen jälkeen, kromatogrammien asteikot ovat suurennosta lukuun ottamatta vertailun vuoksi keskenään yhtä suuret

## 6 POHDINTA

Työn tavoite oli laajentaa kemiallisen palonsyöntutkinnan taustamatriisikokoelmaa ja koostaa erilaisiin taustamatriiseihin liittyvää teoretietoa. Tarkoituksena oli tuottaa kokeellista tietoa valittujen materiaalinäytteiden taustamatriisi-ilmiöistä sekä kerätä tietoa taustamatriiseista kirjallisuuslähteistä. Työn tavoitteet saavutettiin asetetun tarkoituksen mukaisesti. Useat havaitut taustamatriisi-ilmiöt voidaan yhdistää tunnettuihin taustamatriisimekanismeihin. Laajennettavaan taustamatriisietokantaan liitettiin 41 uutta tietuetta edustaen kutakin tutkittua työn näytemateriaalia. Jatkossa tietokantaan liitettävä uusia tietueita hyödynnetään kemiallisen palonsyöntutkinnan tulosten tulokinnassa.

Yhdeksän näytettä 41:stä todettiin ennen polttamista positiivisiksi headspace-GC-FID-analyysissä. Tulos oli varsin odotettava, koska moni näytemateriaali oli tyypiltään sellainen, ettei niistä ollut odotettavissa löydöksiä palavista nesteistä esimerkiksi kemiallisen koostumuksen vuoksi. Liitteen 2 taulukon 8 tuloksista nähdään, että positiivisissa näytteissä on erityisesti puuta sisältäviä materiaaleja. Puupohjaisten näytemateriaalien löydöksiä ovat erityisesti aldehydit ja terpeenit. Aldehydit muodostuvat puumateriaaleissa rasvahappojen hapettumisen seurauksena ja ilmiö on hyvin tunnettu (Arshadi & Gref 2005). Myös terpeenit, kuten alfa-pineeni ja 3-kareeni, ovat havupuumateriaaleissa tunnettu ja odotettavissa oleva löydös (Trimpe 1991, Staufferin ym. 2008, 442 mukaan).

Erityinen tulos polttamattomien näytteiden headspace-analyyseistä havaittiin lattipinnoitteeksi tarkoitettusta korkkivinyylilaminaatista (näyte T-266). Tuotteesta tunnistettiin useita aromaattisia yhdisteitä, joista monet ovat tyypillisiä moottoribensiinille, kuten ksyleenit, etyylibentseeni ja tolueeni (Hendrikse ym. 2015, 31–40). Löydösten alkuperää näytteen tapauksessa on melko vaikeaa arvioida, mutta lienee oletettavaa, että todetut yhdisteet ovat peräisin tuotteen raaka-aineista ja valmistusprosessista. Huolimatta näytteen haihtuvien yhdisteiden yhtäläisyyksistä moottoribensiinin yhdisteiden kanssa, erot kromatogrammien piikkien intensiteettisuhteissa paljastavat, miksi sekaantumisen vaaraa näiden kahden välillä ei juurikaan ole. Eroavaisuudet on osoitettu kuviossa 11.



KUVIO 11. Headspace-GC-FID-kromatogrammien eroavaisuudet näytteen T-266 ja moottoribensiinin välillä: 1. tolueenin piikki ei ole näytteessä korkein, kuten moottoribensiinissä, 2. etyylibentseenin sekä o- ja p-ksyleenien piikkien korkeussuhteet eivät näytteessä vastaa moottoribensiinin kromatogrammin korkeussuhteita, 3. suurempimassaisten alkyylibentseenien profiili ei näytteessä vastaa moottoribensiinin vastaavaa profiilia

Heptaaniuuton myötä kymmenessä polttamattomassa näytteessä todettiin olevan parafiinisia hiilivetyjä. Odotetusti niitä todettiin monissa kumimateriaaleissa. Löydöstä tukee tieto parafiinivahan käytöstä kumien valmistusprosessissa. Parafiinivahalla pyritään parantamaan tämäntyyppisten elastomeerien otsonikestävyyttä, kuten kappaleessa 2.2.1 on esitetty. Toisaalta kumisaappaiden liuotin-uutoista ei todettu lainkaan parafiineja. Havaintoa saattavat selittää useammat

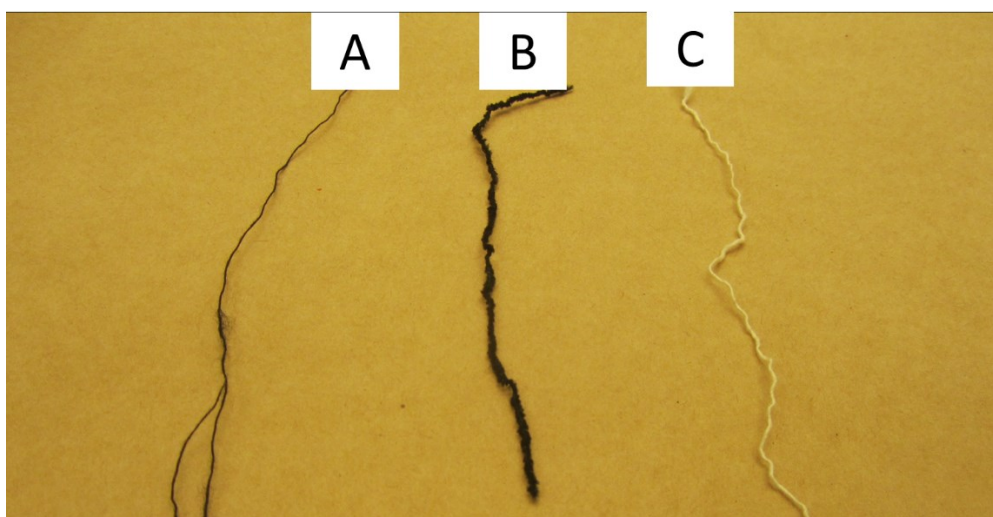
tekijät. Yksi mahdollinen syy voi olla se, että kumien otsonikestävyyden parantamiseen on käytössä muitakin menetelmiä kuin parafiinivahan seostaminen kumiin (Ignatz-Hoover 2009, 456). Odotusten mukaisesti puukuitupohjaisista rakennuslevyistä todettiin heptaaniuutolla parafiinisia hiilivetyjä. Niissä parafiinivahaa tunnetusti käytetään parantamaan levyjen kosteudenkestävyyttä (Lesar & Humar 2011).

Näyte T-238 (villasekoitekangas) todettiin polttamattomana parafiinisten hiilivetyjen osalta positiiviseksi. Erityistä löydöksessä on sen poikkeavuus muihin kangasnäytteisiin nähden. Kuva 7 on valokuva näytteestä T-238.



KUVA 7. Näyte T-238 (villasekoitekangas)

Kangasnäytteestä T-238 onnistuttiin erottamaan kolmea erilaista lankaa. Kankaan päämateriaali oletettiin saatujen tuotetietojen perusteella olevan lampaan villa, jonka oletettiin olevan kuvassa 8 osoitettua valkoista lankaa. Kangas itsessään oli melko joustavaa. Kuvassa 8 B-kirjaimella osoitetun mustan langan havaittiin olevan kolmikon ainoa, jolla oli jousto-ominaisuuksia. Eräitä joustavia kankaita valmistetaan yhdistelmälangasta, jossa joustavan elastomeerin, kuten kumin, ympärille punotaan tueksi muita kuituja (El Mogahzy 2009, 249–250; Chen 2011, 1–3). On siis mahdollista, että kangasnäytteen T-238 joustomateriaalina on käytetty kumia, josta todetut parafiiniset hiilivedyt voivat olla peräisin.

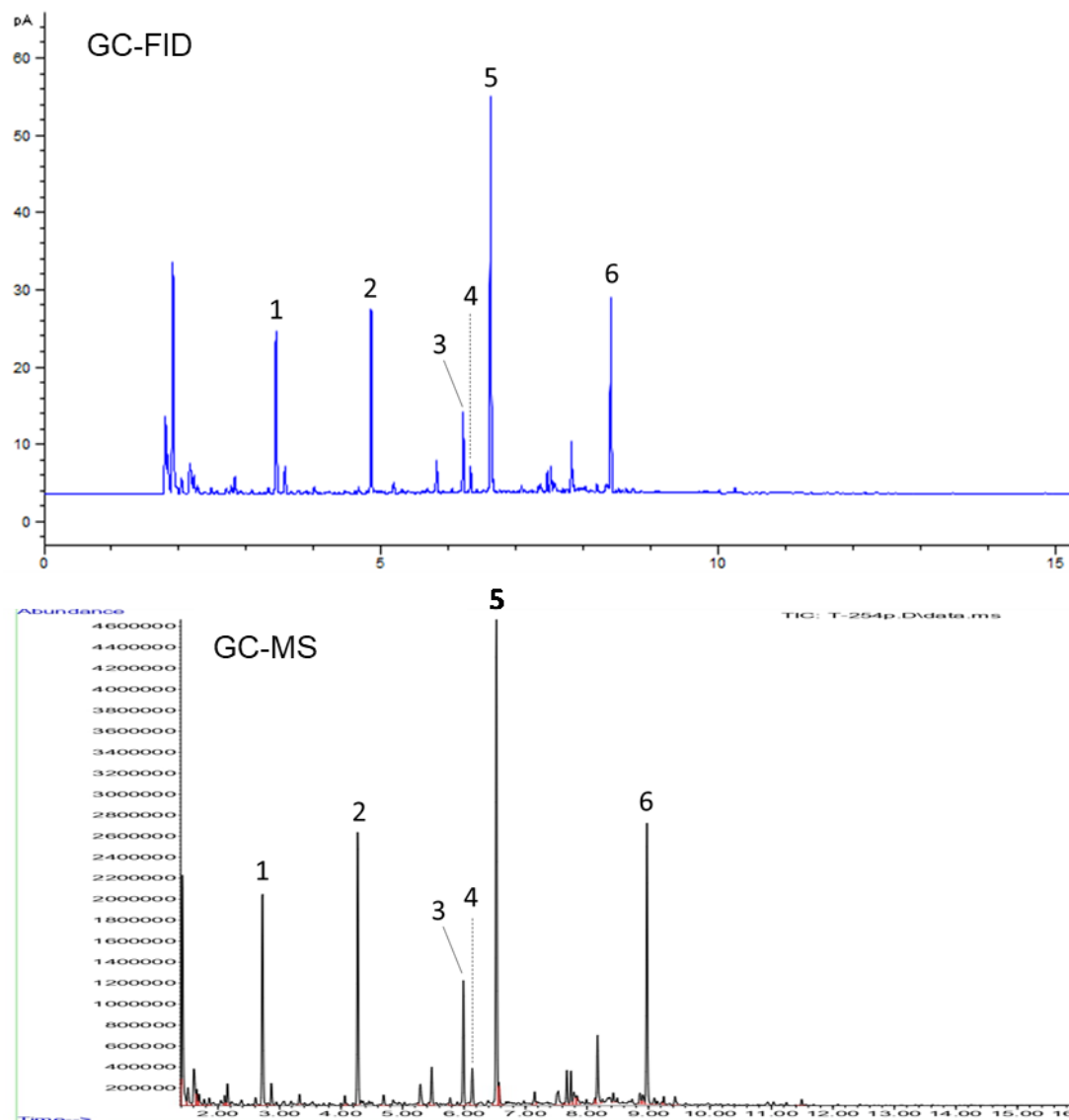


KUVA 8. Näytteestä T-238 erotellut lankatyypit, A: joustamaton sidelanka, B: joustava musta lanka, C: joustamaton, epäilty villalanka

Toisaalta eräs tekstiiliteollisuudessa käytetty keino kankaiden vedenkestävyyden parantamiseksi on kankaiden parafiinivahaemulsiokäsittely (Abo-Shosha ym. 2008). Käsittely soveltuu myös villalle, vaikkakin villamateriaalien osalta sitä sovelletaan lähinnä esimerkiksi verhoilukankaissa, ei juurikaan vaatetuskankaissa (Shaw & White 1984, 408–409). Näytteen T-238 kangas oli tyypiltään vaatetus-kangas. Toisaalta näytemateriaalista saatujen tuotetietojen perusteella kankaan päämateriaali oli lampaan villa. Lampaan villa sisältää villavahaa, joka tekee siitä luonnostaan vettähylkivää (Wiley Critical Content... 2007, 109). Villavaha ei kuitenkaan nimestään huolimatta juurikaan sisällä parafiinisia hiilivetyjä, vaan lähinnä rasvahappoja ja niiden estereitä sekä alkoholeja (Motiuk 1980; Jover, Dominguez, Erra & Bayona 2006). Näin ollen näytteen T-238 parafiinisten hiilivetyjen löydösten perimmäinen syy jää epäselväksi.

Näytteiden polttokokeiden jälkeen 26 näytettä todettiin positiiviseksi headspace-analyysin perusteella. Liitteen 4 taulukon 10 tuloksista on selkeästi nähtävissä lukuisia teoriakappaleessa 2 esitettyjä palamis- ja pyrolyysituotteita. Useassa näytteessä oli todettavissa polttamisen jälkeen headspace-tekniikalla erityisesti aromaattisia yhdisteitä. Havainto selittyy hyvin tunnetuilla paloilmioilla, kuten polymeereissä sivuryhmän lohkeamisella. Esimerkiksi näytteessä T-254 (kumipohjainen terassimatto) oli havaittavissa useita aromaattisia yhdisteitä, vaikka polttamattomana kyseinen näyte tulkittiin negatiiviseksi. Yhdisteet ovat todennäköisesti

syntyneet pyrolyysin myötä. Näytteen T-254 headspace-kromatogrammit on esitetty kuviossa 12.



KUVIO 12. Poltetun kumipohjaisen terrassimaton (näyte T-254) GC-FID- ja GC-MS-kromatogrammit headspace-näytteensyötöllä, numeroitujen piikkien yhdisteet MS-analyysin perusteella: 1: bentseeni, 2: tolueeni, 3: etyylibentseeni, 4: para-ksyleeni, 5: styreeni, 6: limoneeni

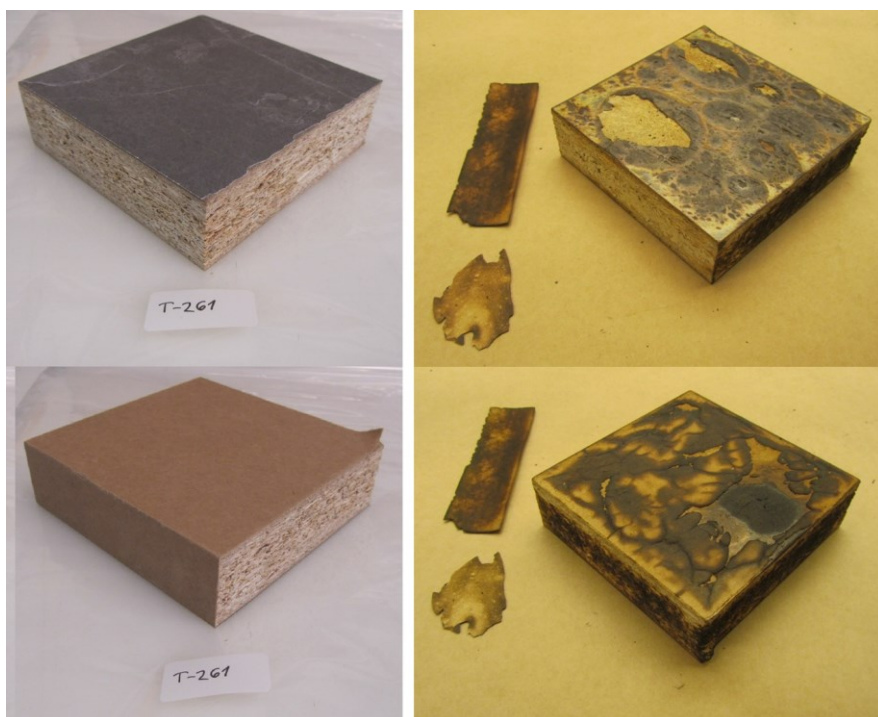
Poltettujen näytteiden heptaaniuutoksista 18 näytteessä todettiin yksittäisiä piikkejä, jotka eivät olleet peräisin n-alkaaneista. Kymmenessä näytteessä todettiin olevan parafiinisia hiilivetyjä. Polttamisella ei havaittu olevan juurikaan vaikutusta parafiinilöydöksiin näytteissä, joiden oli todettu sisältävän parafiineja polttamattomana. Niistä näytteistä yhdeksän todettiin parafiinien osalta positiivisiksi myös polton jälkeen. Kuitenkin näyte T-255 (kumilevy) todettiin polttamisen jälkeen

negatiiviseksi parafiinisten hiilivetyjen osalta, vaikka näytteen oli osoitettu sisältävän parafiineja polttamattomana. Poltetun näytteen uutoksen kromatogrammissa todettiin hyvin paljon palamisen myötä syntyneitä matriisihdisteitä, jotka mahdollisesti peittivät n-alkaanien piikit kromatogrammissa. Täten näyte oli määriteltävä negatiiviseksi, koska n-alkaanien normaalijakaumaa noudattavaa homologista sarjaa ei ollut todettavissa.

Erityinen tulos havaittiin poltetun näytteen T-261 (keittiötaso) heptaaniuutoksessa. Siitä todettiin parafiinisia hiilivetyjä, vaikka polttamattomana kyseisen näyttemateriaalin heptaaniuutoksesta n-alkaaneja ei todettu. Näyttemateriaalin rakenne saattaa olla syy, miksi näytteestä T-261 ei todettu parafiineja polttamattomana. Kyseisen näytteen runkomateriaali oli lastulevy, joissa tiedetään olevan tyypillisesti parafiinisia hiilivetyjä, kuten näytteen T-260 (lastulevy) uutoksen tuloksista on nähtävissä (liite 3, taulukko 9). Levyn toisessa pinnassa oli muovinen kulutuspinna ja toisessa pinnassa paperi. Lastulevyissä, kuten näyte T-261, kosteudenkestävyyden parantamiseen käytettävää parafiinivahaa on usein vain lastulevyn pintakerroksissa (Burger 2006, Lesar & Humar 2011, 232 mukaan). Tällöin polttamattoman näytteen T-261 liutinuutossa levyn pintakerrosmateriaalit saattoivat mahdollisesti estää parafiinivahan liukenemisen uuttoliuottimeen. Päätelmää tukevat erityisesti havainnot palamisen aikaansaamista muutoksista näytteessä.

Polttamisen myötä keittiötason pintamateriaalit vaurioituivat paljastaen alla olevan lastulevyn pinnan. Tällöin lastulevyn pinnassa oleva parafiinivaha olisi voinut mahdollisesti liueta uuttoliuottimeen suojaavan kerroksen puuttuessa. Kuvassa 9 on esitetty näyte T-261 polttamattomana ja poltettuna. Vastaavanlainen ilmiö havaittiin melamiinilevymateriaalissa (näyte T-262). Tosin viimeksi mainitussa näytteessä parafiinisten hiilivetyjen piikkien intensiteetit jäivät hyvin mataliksi ja tulos oli siten negatiivinen.





KUVA 9. Näyte T-261 ennen polttamista vasemmalla ja oikealla poltettuna

Työhansikkailla tehty parafiinien siirtymiskykytesti puolestaan nostaa esiin erityisen seikan – testi osoittaa, että parafiiniset hiilivedyt saattavat helposti kulkeutua materiaalista toiseen. Toisaalta testin myötä avoimeksi jää edelleen useita kysymyksiä. On esimerkiksi epäselvää, riippuuko parafiinien siirtymiskyky mahdollisesti kontaminoituvan pinnan materiaalista. Testi suoritettiin lasipinnalle, joten ilman suoritettuja jatkotutkimuksia ei voida suoraan tehdä johtopäätöksiä siitä, että esimerkiksi puupinnalle siirtyisi yhtä herkästi parafiineja, ainakaan analysoitavissa määrin.

Jatkotutkimuksena voisi esimerkiksi tutkia parafiinien siirtymiskykyä eri materiaaleihin (puu, kankaat, muovit, paperi). Lisäksi saattaisi olla hyödyllistä selvittää, miten kontaminaationa todettavien parafiinien määrä riippuu kontaktin laadusta ja määrästä. On kuitenkin huomattava, että vain toisesta hansikasmateriaalista todettiin siirtyneen parafiinisia hiilivetyjä. Tällöinkin niiden pitoisuudet olivat hyvin matalat ja analyysimenetelmän kriteereillä löydös olisi tulkittu negatiiviseksi. Suoritetun siirtymiskykytestin tulosten perusteella on melko epätodennäköistä, että mikään muissa näytteistä tehty parafiinilöydös olisi aiheutunut hansikkaista siirtyneistä parafiineista. Joitakin työn näytteitä oli käsitelty testattuja hansikkaita käyttäen. Testin tulosten perusteella siirtyneiden hiilivetyjen määrä oli niin pieni, että niistä aiheutuva löydös tulkittaisiin kuitenkin negatiiviseksi.



Kumimateriaaleilla tiedetään olevan fysikaalinen ominaisuus, jota kutsutaan tahrivuudeksi. Tahrivuus tarkoittaa kumeissa käytettävien hapettumisenestoaineiden siirtymistä kumista toiseen materiaaliin, joka on kosketuksessa kumin kanssa. Siirtymisen seurauksena tietyntylaiset materiaalit saattavat värjäytyä, mikä ei usein ole toivottavaa. Tahrivuuden taustalla ovat tietyt hapettumisenestoaineet, mutta ei kumeissa otsonikestäväintiin käytetty parafiinivaha. Kumiteollisuudessa kumien tahrivuutta pyritään vähentämään ilmiön epäsuotuisien vaikutusten vuoksi. Tahrivuuden testaamiseen on standardoituja menetelmiä, joissa tutkittavaa kumimateriaalia pidetään pintakosketuksessa vertailupinnan kanssa. Nämä testit ovat puhtaasti visuaalisia, eivätkä ne ota kantaa mahdolliseen parafiinien siirtymiseen. (Brown 2006, 376–379.) Oletettavasti parafiinien mahdollista siirtymistä ei pidetä kumiteollisuudessa ongelmana, koska ne ovat kemiallisesti hyvin inerttejä, eikä niiden siirtyminen muihin materiaaleihin aiheuta vahinkoa. Näin ollen kumimateriaalien mahdollisesti siirtyvistä parafiineista ei ole tois-  
taiseksi juurikaan saatavilla kirjallisuustietoa.

Yleensä palojätenäytteiden materiaalien elinkaaresta ei juurikaan ole tietoa, minkä vuoksi erityisesti tietyntylaisista materiaaleista tehtäviä parafiinivahalöydöksiä tulkitaan tarkoin. Ensiksikin työn tulokset osoittavat, kuinka monenlaisista materiaaleista parafiineja löytyy. Toisekseen monet näistä materiaaleista ovat hyvin yleisiä ympäristössämme. Oletettavasti esimerkiksi kumipintaisten työhansikkaiden ja kumisaappaiden mukana parafiineja saattaa siirtyä niiden käyttöympäristöihin merkittävästi ajan myötä. Parafiinikontaminaatioista haasteen muodostaa myös vahan korkea kiehumispiste, kontaminoitunut materiaali ei puhdistu parafiineista normaaliolosuhteissa samalla tavoin kuin esimerkiksi palavista nesteistä, jotka käytännössä ajan myötä haihtuvat huoneenlämpötilassa. Ilmiö on otettu huomioon keskusrikospoliisissa analyysimenetelmien kehityksessä – kaasukromatografien parametrit on optimoitu siten, että kontaminaatioista aiheutuvat parafiinilöydökset eivät saavuta asetettuja toteamisrajoja.

Työn suoritusvaiheessa kustakin näytteestä tutkittiin vain yksi otos polttamattomana ja yksi otos poltettuna. Näin ollen tulosten toistettavuutta voisi olla mielekäästä tarkastella jatkossa tutkimalla useampia otoksia näytteistä. Kappaleessa 3.2 esitetyillä laadunvarmistustoimenpiteillä pystyttiin melko luotettavasti sulke-  
maan tuloksista pois analyysilaitteistoista tai työskentelytavoista johtuvia

tulosvirheitä. Laadunvarmistustoimenpiteet eivät kuitenkaan kykene poistamaan ympäristöstä mahdollisesti aiheutuvia virheitä. Täten esimerkiksi ympäristöstä tulevien kontaminaatioiden mahdollisuutta työn tuloksissa ei voida täysin sulkea pois.

Työn tuloksissa näytteet on jaettu positiivisiksi ja negatiivisiksi kappaleessa 5 ilmoitettujen kriteerien mukaisesti. On kuitenkin syytä huomata, että erottelu on tehty vain voimakkaita taustamatriisivaikutuksia aiheuttavien näytteiden korostamiseksi. Löydösten intensiteettitasoihin vaikuttaa merkittävästi kunkin näytteen materiaalmäärä. Suuremmilla näyttemateriaalmäärillä jotkin negatiivisista näytteistä olisivat saattaneet olla positiivisia. Myös tämä seikka tulee ottaa huomioon tuloksia tarkastellessa.

Jatkossa taustamatriisikokoelman kehittämiseksi voisi tutkia uusia ja erilaisia materiaaleja polttamattomana ja poltettuna. Lisäksi yksi tutkimusaihe voisi olla selvittää polttamisen parametrien vaikutus mahdollisiin pyrolyysi- ja palamistuotteisiin esimerkiksi polttoaikaa ja materiaalmäärä vaihtelemalla. Toisaalta hyödyllistä saattaisi olla hankkia lisää tutkimustietoa parafiinien siirtymiskyvystä erilaisiin materiaaleihin ja erityyppisillä pintakontakteilla. Työn tulokset edustavat vain tutkittuja materiaaleja, eikä tuloksia voida yleistää koskemaan kaikkia vastaavia materiaaleja. Tästä syystä taustamatriisikokoelmaa on tarpeen laajentaa jatkuvasti tulevaisuudessakin.

## LÄHTEET

- Abo-Shosha, M., El-Hilw, Z., Aly, A., Amr, A. & Nagdy, A. 2008. Paraffin Wax Emulsion as Water Repellent for Cotton/Polyester Blended Fabric. *Journal of Industrial Textiles* 37 (4), 315–325.
- Arshadi, M. & Gref, R. 2005. Emission of volatile organic compounds from softwood pellets during storage. *Forest Products Journal* 55 (12), 132–135.
- Ash, M. & Ash, I. 2013. *Handbook of Plastics and Rubber Additives, Volumes 1-2*. 2. painos. Endicott: Synapse Information Resources.
- Bergström, J. 2015. *Mechanics of Solid Polymers - Theory and Computational Modeling*. San Diego: Elsevier.
- Brown, R. 2006. *Physical Testing of Rubber*. 4. painos. New York: Springer.
- Chen, T. 2011. *Compound yarns*. Teoksessa Gong, R. (ed.) *Specialist Yarn and Fabric Structures*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Clayden, J., Greeves, N. & Warren, S. 2012. *Organic chemistry*. 2. painos. New York: Oxford University Press.
- Dolan, J. 2008. *Forensic analysis of fire debris*. Teoksessa Bogusz, M.J. (ed.) *Forensic Science*. 2. painos. Amsterdam: Elsevier.
- El Mogahzy, Y. 2009. *Engineering Textiles: Integrating the Design and Manufacture of Textile Products*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Gawel, I., Stepkowski, R. & Czechowski, F. 2006. Molecular Interactions between Rubber and Asphalt. *ACS Publications. Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (9), 3044–3049.
- Hamins, A., Bundy, M. & Dillon, S. 2005. Characterization of Candle Flames. *SAGE journals. Journal of Fire Protection Engineering* 15 (4), 265–285.
- Haynes, W., Lide, D. & Bruno, T. 2017. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press.
- Hendrikse, J., Grutters, M. & Schäfer, F. 2015. *Identifying Ignitable Liquids in Fire Debris: A Guideline for Forensic Experts*. San Diego: Elsevier Science & Technology.
- Ignatz-Hoover, F. 2009. Teoksessa Dick, J. (ed.) *Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance*. 2. painos. Cincinnati: Hanser Publications.
- Jover, E., Dominguez, C., Erra, P. & Bayona, J. 2006. Comparative characterization of a wool-wax extract by two complementary chromatographic techniques. *Journal of cosmetic science* 57 (1), 23–35.

Keskusrikospoliisi. 2018. Palojätenäytteiden näytteenotto-ohje kemiallista palonsyytutkimusta varten. Salassa pidettävä.

Keskusrikospoliisi. 2019a. Orgaanisten yhdisteiden toteaminen eri matriiseista kaasukromatografia-massaspektrometrisesti (GC-MS). Salassa pidettävä.

Keskusrikospoliisi. 2019b. Orgaanisten yhdisteiden tunnistaminen eri matriiseista kaasukromatografisesti (GC-FID). Salassa pidettävä.

Keskusrikospoliisi. 2019c. Kemiallinen palonsyytutkinta. Prosessiohje. Salassa pidettävä.

Klee, M. 2012. Detectors. Teoksessa Poole, C. (ed.) Gas Chromatography. Oxford: Elsevier.

Lesar, B. & Humar, M. 2011. Use of wax emulsions for improvement of wood durability and sorption properties. European Journal of Wood and Wood Products 69 (2), 231–238.

Long, J. & Abia, J. 2013. Petroleum Oils for Rubber. Teoksessa Rand, S. & Verstuyft, A. (ed.) Significance of Tests for Petroleum Products. West Conshohocken: ASTM International.

Maguire, C. 2004. Fires from causes other than electrical malfunctions. Teoksessa Nic Daéid, N. (ed.) Fire Investigation. Boca Raton: CRC Press.

Matar, S. & Hatch, L. 2001. Chemistry of Petrochemical Processes. 2. painos. Woburn: Butterworth-Heinemann.

McNair, H. & Miller, J. 2009. Basic Gas Chromatography. 2. painos. Hoboken: John Wiley & Sons, Incorporated.

Motiuk, K. 1980. Wool wax hydrocarbons: A review. Journal of the American Oil Chemists' Society 57 (4), 145–146.

Mäkelä, P., Tapani, J., Lehtimäki, M. & Frände, D. 2013. Läpi tulen. Turku: Turun yliopisto, Oikeustieteellinen tiedekunta.

Osswald, T., Baur, E., Brinkmann, S., Oberbach, K. & Schmachtenberg, E. 2006. International Plastics Handbook - The Resource for Plastics Engineers. 4. painos. Cincinnati: Hanser Publications.

Palonkoski, K. 2013. AMPAC-palojätepussin testaus ja validointi. Luettu 27.9.2019.

<https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/67277/KatriinaPalonkoski.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Palou, A., Cruz, J., Blanco, M., Larraz, R., Frontela, J., Bengoechea, C., González, J. & Alcalá, M. 2014. Characterization of the Composition of Paraffin Waxes on Industrial Applications. ACS Publications. Energy & Fuels 28 (2), 956–963.

Pelastustoimen taskutilasto 2012-2016. 2017. Pelastusopisto. Luettu 27.10.2019.

[http://info.smedu.fi/kirjasto/Sarja\\_D/D1\\_2017.pdf](http://info.smedu.fi/kirjasto/Sarja_D/D1_2017.pdf)

Reese, G. 2001. Polyesters, fibers. Teoksessa Mark, G. & Seidel, A. (ed.) Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Hoboken: John Wiley & Sons.

Rushdi, A., Bazeyad, A., Al-Awadi, A., Al-Mutlaq, K. & Simoneit, B. 2013. Chemical characteristics of oil-like products from hydrous pyrolysis of scrap tires at temperatures from 150 to 400 °C. Fuel 107 (5), 578–584.

Shaw, T. & White, M. 1984. The Chemical Technology of Wool Finishing. Teoksessa Lewin, M. & Sello, S. (ed.) Handbook of Fiber Science and Technology: Volume II Chemical Processing of Fibers and Fabrics Functional Finishes, Part B. New York: Marcel Dekker.

Sithersingh, M. & Snow, N. 2012. Headspace-Gas Chromatography. Teoksessa Poole, C. (ed.) Gas Chromatography. Oxford: Elsevier.

Skoog, D., Holler, F. & Crouch, S. 2007. Principles of Instrumental Analysis. 6. painos. Belmont: Thomson Brooks/Cole.

Speight, J. 2015. Handbook of Petroleum Product Analysis. 2. painos. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Stauffer, E. 2001. Identification and characterization of interfering products in fire debris analysis. Florida International University. International Forensic Research Institute. Master's thesis.

Stauffer, E. 2004. Sources of interference in fire debris analysis. Teoksessa Nic Daéid, N. (ed.) Fire Investigation. Boca Raton: CRC Press

Stauffer, E., Newman, R. & Dolan, J. 2008. Fire Debris Analysis. Amsterdam: Academic Press.

TUKES-julkaisu 7/1999. 1999. Helsinki: Turvatekniikan keskus.

Vallero, D. 2014. Fundamentals of Air Pollution. 5. painos. Waltham: Elsevier.

Wiley Critical Content – Petroleum Technology, Volume 2. 2007. Weinheim: John Wiley & Sons, Inc.

Wittcoff, H., Reuben, B. & Plotkin, J. 2013. Industrial Organic Chemicals. 3. painos. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Zumdahl, S. & DeCoste, D. 2013. Chemical Principles. 7. painos. Belmont: Cengage Learning.

## LIITTEET

### Liite 1. Näytteiden materiaalmäärät analyyseissä

TAULUKKO 7. Näyte-erien materiaalmäärät, ilmoitetut määrät koskevat sekä polttamattomana että poltettuna tutkittuja näyte-eriä

| Tunniste | Tuote                                 | Näytteen määrä       |
|----------|---------------------------------------|----------------------|
| T-227    | Vinyylilaminaattilaatta               | (10 x 10) cm         |
| T-228    | Kumipohjainen vinyylilaminaattilaatta | (10 x 10) cm         |
| T-229    | Collegakangas                         | (20 x 20) cm         |
| T-230    | Ulkoilukangas                         | (20 x 20) cm         |
| T-231    | Palosuojattu polyesterikangas         | (20 x 20) cm         |
| T-232    | Meleerattu sekoitekangas              | (20 x 20) cm         |
| T-233    | Sekoitekangas                         | (20 x 20) cm         |
| T-234    | Polyamidipaljettikangas               | (20 x 20) cm         |
| T-235    | Polyuretaanipaljettikangas            | (20 x 20) cm         |
| T-236    | Polyesteripaljettikangas              | (20 x 20) cm         |
| T-237    | Sifonkikangas                         | (20 x 20) cm         |
| T-238    | Villasekoitekangas                    | (20 x 20) cm         |
| T-239    | Fleecekangas                          | (20 x 20) cm         |
| T-240    | Puuvillakangas                        | (20 x 20) cm         |
| T-241    | Keinonahka                            | (20 x 20) cm         |
| T-242    | Tikkikangas                           | (20 x 20) cm         |
| T-243    | Kierrätyskumimatto                    | (20 x 20) cm         |
| T-244    | Kumipohjainen kynnysmatto             | (20 x 20) cm         |
| T-245    | Muovimatto                            | (20 x 20) cm         |
| T-246    | Etalaatton muovimatto                 | (20 x 20) cm         |
| T-247    | Komposiittiterassilauta               | 5 cm pala laudasta   |
| T-248    | Polkupyörän ulkorengas                | 10 cm pala renkaasta |
| T-249    | Polkupyörän sisärengas                | 10 cm pala renkaasta |
| T-250    | Liukuesteverkko                       | (20 x 20) cm         |
| T-251    | Kerniliina                            | (20 x 20) cm         |
| T-252    | Kosteantilan matto                    | (20 x 20) cm         |
| T-253    | Kumipintainen työhansikas             | yksi hansikas        |
| T-254    | Kumipohjainen terassimatto            | (20 x 20) cm         |
| T-255    | Kumilevy                              | (10 x 10) cm         |
| T-256    | Vahakangas                            | (20 x 20) cm         |
| T-257    | Vahakangas                            | (20 x 20) cm         |
| T-258    | Kovalevy                              | (10 x 10) cm         |
| T-259    | OSB-levy                              | (10 x 10) cm         |
| T-260    | Lastulevy                             | (10 x 10) cm         |
| T-261    | Keittiötaso                           | (10 x 10) cm         |
| T-262    | Melamiinilevy                         | (10 x 10) cm         |
| T-263    | Filmivaneri                           | (10 x 10) cm         |
| T-264    | Kumisaapas                            | (10 x 10) cm         |
| T-265    | Kumisaapas                            | (10 x 10) cm         |
| T-266    | Korkki-vinyyli-laminaattilaatta       | (10 x 10) cm         |
| T-267    | Askeläänieristemuovi                  | (20 x 20) cm         |

## Liite 2. Polttamattomien materiaalien headspace-GC-tuloskooste

1 (2)

TAULUKKO 8. Headspace-analyysitulosten kooste polttamattomista näytemateriaaleista, FID-sarakkeessa on ilmoitettu PKEM1-ohjeen mukaisesti tulkituna näytteen GC-FID-kromatogrammi lyhenteen "P" tarkoittaessa positiivista ja "N" negatiivista, MS-sarakkeessa on ilmoitettu GC-MS-kromatogrammista tehdyt tunnistukset, joista <sup>1</sup>-merkillä merkityt ovat vahvistamattomia tunnistuksia Wiley-kirjastosta, <sup>2</sup>-merkillä merkityt ovat yhdisteitä, joiden intensiteetti FID-kromatogrammissa on alle 10 pA ja muut ovat vahvistettuja tunnistuksia

(jatkuu)

| Tunniste | Tuote                                 | FID | MS   |
|----------|---------------------------------------|-----|--|
| T-227    | Vinyylilaminaattilaatta               | P   | etyyliasettaatti   |
| T-228    | Kumipohjainen vinyylilaminaattilaatta | P   | 2-etyyliheksanoli<br>metyyli-isobutyryliketoni (MIBK) <sup>2</sup><br>2-butyryliasettaatti <sup>1</sup><br>sykloheksanoni <sup>1</sup> |
| T-229    | Collegekangas                         | N   |  |
| T-230    | Ulkoilukangas                         | N   | tetrakloorietyleeni <sup>2</sup>   |
| T-231    | Palosuojattu polyesterikangas         | N   |  |
| T-232    | Meleerattu sekoitekangas              | N   | tolueeni <sup>2</sup><br>heksanaali <sup>1, 2</sup><br>nonanaali <sup>1, 2</sup>   |
| T-233    | Sekoitekangas                         | N   | nonanaali <sup>1, 2</sup>  |
| T-234    | Polyamidipaljettikangas               | N   | isobutanoli <sup>2</sup><br>nonanaali <sup>1, 2</sup>  |
| T-235    | Polyuretaanipaljettikangas            | N   |  |
| T-236    | Polyesteripaljettikangas              | N   | isobutanoli <sup>2</sup>   |
| T-237    | Sifonkikangas                         | N   |  |
| T-238    | Villasekoitekangas                    | N   | nonanaali <sup>1, 2</sup>  |
| T-239    | Fleecekangas                          | N   | heksanaali <sup>1, 2</sup><br>tetrakloorieteeni <sup>1, 2</sup><br>nonanaali <sup>1, 2</sup>   |
| T-240    | Puuvillakangas                        | N   |  |
| T-241    | Keinonahka                            | N   | 1-butanoli <sup>2</sup>  |
| T-242    | Tikkikangas                           | N   |  |
| T-243    | Kierrätyskumimatto                    | N   |  |
| T-244    | Kumipohjainen kynnysmatto             | N   | heksanaali <sup>2</sup><br>nonanaali <sup>1, 2</sup>   |
| T-245    | Muovimatto                            | N   |  |
| T-246    | Ftalaatiton muovimatto                | N   | propyleeniglykoli <sup>2</sup><br>2,2,4,6,6-pentametyyliheptaani <sup>1, 2</sup>   |

## 2 (2)

| Tunniste | Tuote                                | FID | MS   |
|----------|--------------------------------------|-----|--|
| T-247    | Komposiittiterassilauta              | N   | 2-etyyliheksanoli <sup>2</sup>   |
| T-248    | Polkupyörän ulkorengas               | N   | metyyli-isobutyryliketoni (MIBK) <sup>2</sup>  |
| T-249    | Polkupyörän sisärengas               | N   |  |
| T-250    | Liukuesteverkko                      | N   |  |
| T-251    | Kerniliina                           | N   |  |
| T-252    | Kosteantilan matto                   | N   |  |
| T-253    | Kumipintainen työhansikas            | N   |  |
| T-254    | Kumipohjainen terassi-<br>matto      | N   |  |
| T-255    | Kumilevy                             | N   |  |
| T-256    | Vahakangas                           | N   | metyylietyyliketoni (MEK) <sup>2</sup><br>etyyliasettaatti <sup>2</sup>  |
| T-257    | Vahakangas                           | N   |  |
| T-258    | Kovalevy                             | P   | heksanaali<br>2-butoksietanoli<br>pentanaali <sup>2</sup>  |
| T-259    | OSB-levy                             | P   | heksanaali<br>alfa-pineeni <sup>2</sup><br>3-kareeni <sup>2</sup><br>limoneeni <sup>2</sup><br>etikkahappo <sup>2</sup>  |
| T-260    | Lastulevy                            | P   | heksanaali   |
| T-261    | Keittiötaso                          | P   | heksanaali<br>alfa-pineeni   |
| T-262    | Melamiinilevy                        | P   | pentanaali<br>heksanaali<br>alfa-pineeni   |
| T-263    | Filmivaneri                          | P   | heksanaali<br>etikkahappo <sup>1</sup>   |
| T-264    | Kumisaapas                           | N   |  |
| T-265    | Kumisaapas                           | N   |  |
| T-266    | Korkki-vinyyli-laminaatti-<br>laatta | P   | tolueeni<br>heksanaali<br>butyyliasettaatti<br>o- ja p-ksyleeni<br>etylibentseeni <sup>2</sup><br>metyylietyyliketoni (MEK) <sup>2</sup><br>etikkahappo <sup>2</sup> |
| T-267    | Askeläänieristemuovi                 | N   |  |



## Liite 3. Polttamattomien materiaalien uuttojen tulokooste

TAULUKKO 9. Polttamattomien näytemateriaalien heptaaniuutosten tulokset

| Tunniste | Tuote                                 | Kon-<br>sentroitu | Tulos                    |
|----------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------|
| T-227    | Vinyylilaminaattilaatta               | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-228    | Kumipohjainen vinyylilaminaattilaatta | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-229    | Collegekangas                         | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |
| T-230    | Ulkoilukangas                         | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |
| T-231    | Palosuojattu polyesterikangas         | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |
| T-232    | Meleerattu sekoitekangas              | kyllä             | negatiivinen             |
| T-233    | Sekoitekangas                         | kyllä             | negatiivinen             |
| T-234    | Polyamidipaljettikangas               | kyllä             | negatiivinen             |
| T-235    | Polyuretaanipaljettikangas            | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |
| T-236    | Polyesteripaljettikangas              | kyllä             | negatiivinen             |
| T-237    | Sifonkikangas                         | kyllä             | negatiivinen             |
| T-238    | Villasekoitekangas                    | kyllä             | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-239    | Fleecekangas                          | kyllä             | negatiivinen             |
| T-240    | Puuvillakangas                        | kyllä             | negatiivinen             |
| T-241    | Keinonahka                            | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |
| T-242    | Tikkikangas                           | kyllä             | negatiivinen             |
| T-243    | Kierrätyskumimatto                    | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-244    | Kumipohjainen kynnysmatto             | ei                | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-245    | Muovimatto                            | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-246    | Etalaatton muovimatto                 | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-247    | Komposiittiterassilauta               | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |
| T-248    | Polkupyörän ulkorengas                | ei                | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-249    | Polkupyörän sisärengas                | ei                | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-250    | Liukuesteverkko                       | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-251    | Kerniliina                            | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-252    | Kosteantilan matto                    | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-253    | Kumipintainen työhansikas             | ei                | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-254    | Kumipohjainen terassimatto            | ei                | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-255    | Kumilevy                              | ei                | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-256    | Vahakangas                            | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-257    | Vahakangas                            | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-258    | Kovalevy                              | kyllä             | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-259    | OSB-levy                              | ei                | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-260    | Lastulevy                             | kyllä             | parafiinisia hiilivetyjä |
| T-261    | Keittiötaso                           | kyllä             | negatiivinen             |
| T-262    | Melamiinilevy                         | kyllä             | negatiivinen             |
| T-263    | Filmivaneri                           | kyllä             | negatiivinen             |
| T-264    | Kumisaapas                            | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |
| T-265    | Kumisaapas                            | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |
| T-266    | Korkki-vinyyli-laminaattilaatta       | ei                | yksittäisiä piikkejä     |
| T-267    | Askeläänieristemuovi                  | kyllä             | yksittäisiä piikkejä     |

## Liite 4. Poltettujen materiaalien headspace-GC-tuloskooste

1 (3)

TAULUKKO 10. Headspace-analyysitulosten kooste poltetuista näytemateriaaleista, FID-sarakkeessa on ilmoitettu PKEM1-ohjeen mukaisesti tulkituna näytteen GC-FID-kromatogrammi lyhenteen "P" tarkoittaessa positiivista ja "N" negatiivista, MS-sarakkeessa on ilmoitettu GC-MS-kromatogrammista tehdyt tunnistukset, joista <sup>1</sup>-merkillä merkityt ovat vahvistamattomia tunnistuksia Wiley-kirjastosta, <sup>2</sup>-merkillä merkityt ovat yhdisteitä, joiden intensiteetti FID-kromatogrammissa on alle 10 pA ja muut ovat vahvistettuja tunnistuksia

| Tunniste | Tuote                                 | FID | MS   |
|----------|---------------------------------------|-----|--|
| T-227    | Vinyylilaminaattilaatta               | P   | etyyliasettaatti   |
| T-228    | Kumipohjainen vinyylilaminaattilaatta | P   | 1-metyylipropyliasettaatti <sup>1</sup><br>sykloheksanoni <sup>1</sup>   |
| T-229    | Collegekangas                         | N   |  |
| T-230    | Ulkoilukangas                         | N   |  |
| T-231    | Palosuojattu polyesterikangas         | N   |  |
| T-232    | Meleerattu sekoitekangas              | P   | bentseeni<br>tolueeni <sup>2</sup><br>3-metyyli-3-buten-2-oni <sup>1</sup>   |
| T-233    | Sekoitekangas                         | N   | bentseeni <sup>2</sup><br>asetaldehydi <sup>1,2</sup>  |
| T-234    | Polyamidipaljettikangas               | N   | asetaldehydi <sup>1,2</sup><br>2-etyyli-1-heksanoli <sup>1,2</sup>   |
| T-235    | Polyuretaanipaljettikangas            | P   | bentseeni<br>tolueeni <sup>2</sup><br>styreeni <sup>2</sup><br>etyylibentseeni <sup>2</sup><br>syklopentanoni <sup>1</sup><br>siloksaaneja <sup>1,2</sup>                |
| T-236    | Polyesteripaljettikangas              | N   | bentseeni <sup>1,2</sup><br>naftaleeni <sup>1,2</sup>  |
| T-237    | Sifonkikangas                         | N   |  |
| T-238    | Villasekoitekangas                    | N   | siloksaaneja <sup>1</sup>  |
| T-239    | Fleecekangas                          | N   |  |
| T-240    | Puuvillakangas                        | N   |  |
| T-241    | Keinonahka                            | P   | bentseeni<br>tetrahydrofuraani <sup>1</sup><br>syklopentanoni <sup>1</sup>   |
| T-242    | Tikkikangas                           | P   | etanoli<br>asetaldehydi <sup>1</sup><br>styreeni <sup>1,2</sup>  |
| T-243    | Kierrätyskumimatto                    | P   | bentseeni<br>tolueeni<br>limoneeni<br>o- ja p-ksyleeni<br>etyylibentseeni <sup>2</sup><br>2,4-dimetyyli-1-hepteeni <sup>1</sup><br>2-metyyli-1,3-butadieeni <sup>1</sup> |

(jatkuu)

| Tunniste | Tuote                      | FID | MS   |
|----------|----------------------------|-----|--|
| T-244    | Kumipohjainen kynnysmatto  | P   | styreeni<br>bentsaldehydi<br>etyylibentseeni <sup>2</sup><br>2,4-dimetyyli-1-hepteeni <sup>1, 2</sup>  |
| T-245    | Muovimatto                 | P   | bentseeni<br>metyylietyyliketoni (MEK) <sup>2</sup>  |
| T-246    | Etalaatton muovimatto      | P   | 2,2,4,6,6-pentametyyliheptaani <sup>1</sup>  |
| T-247    | Komposiittiterassilauta    | N   | 1-butanoli <sup>1, 2</sup>   |
| T-248    | Polkupyörän ulkorengas     | P   | metyyli-isobutyryliketoni (MIBK)<br>p-ksyleeni<br>limoneeni<br>bentseeni <sup>2</sup><br>haarautuneita hiilivetyjä <sup>1, 2</sup>                                       |
| T-249    | Polkupyörän sisärengas     | P   | bentseeni<br>haarautuneita hiilivetyjä <sup>1</sup>  |
| T-250    | Liukuesteverkko            | P   | bentseeni<br>3-metyyliheptaani <sup>1</sup>  |
| T-251    | Kerniliina                 | P   | bentseeni<br>tolueeni <sup>2</sup><br>syklopentanoni <sup>1</sup><br>haarautuneita hiilivetyjä <sup>1, 2</sup><br>propanaali <sup>1</sup><br>allyylikloridi <sup>1</sup> |
| T-252    | Kosteantilan matto         | P   | bentseeni<br>naftaleeni <sup>2</sup><br>butanaali <sup>2</sup><br>tolueeni <sup>2</sup>  |
| T-253    | Kumipintainen työhansikas  | P   | bentseeni<br>limoneeni<br>tolueeni <sup>2</sup>  |
| T-254    | Kumipohjainen terassimatto | P   | styreeni<br>limoneeni<br>tolueeni<br>bentseeni<br>etyylibentseeni<br>p-ksyleeni <sup>2</sup>   |
| T-255    | Kumilevy                   | P   | limoneeni<br>metyyli-isobutyryliketoni (MIBK)<br>p-ksyleeni<br>tolueeni<br>bentseeni <sup>2</sup>  |
| T-256    | Vahakangas                 | N   | bentseeni <sup>2</sup>   |
| T-257    | Vahakangas                 | N   | bentseeni <sup>2</sup><br>tolueeni <sup>2</sup>  |
| T-258    | Kovalevy                   | N   | etikkahappo <sup>2</sup><br>bentseeni <sup>2</sup><br>2-furaanikarboksaldehydi <sup>2</sup>  |
| T-259    | OSB-levy                   | P   | heksanaali<br>alfa-pineeni <sup>2</sup><br>etikkahappo <sup>2</sup><br>kareeni <sup>2</sup><br>limoneeni <sup>2</sup>  |

| Tunniste | Tuote                            | FID | MS   |
|----------|----------------------------------|-----|--|
| T-260    | Lastulevy                        | P   | heksanaali<br>pentanaali <sup>2</sup>  |
| T-261    | Keittiötaso                      | P   | alfa-pineeni<br>heksanaali<br>kareeni <sup>2</sup><br>etikkahappo <sup>2</sup>   |
| T-262    | Melamiinilevy                    | P   | heksanaali<br>alfa-pineeni<br>pentanaali<br>etikkahappo <sup>2</sup>   |
| T-263    | Filmivaneri                      | P   | metyyliasetaatti<br>heksanaali<br>etikkahappo <sup>2</sup><br>pentanaali <sup>2</sup>  |
| T-264    | Kumisaapas                       | P   | limoneeni<br>asetoni<br>p-ksyleeni <sup>2</sup><br>tolueeni <sup>2</sup><br>bentseeni <sup>2</sup><br>metyylietyyliketoni (MEK) <sup>2</sup>                                 |
| T-265    | Kumisaapas                       | P   | limoneeni<br>asetoni<br>p-ksyleeni <sup>2</sup><br>styreeni <sup>2</sup><br>tolueeni <sup>2</sup><br>bentseeni <sup>2</sup>  |
| T-266    | Korkki-vinyyli-laminaatti-laatta | P   | butyyliasetaatti<br>asetoni<br>tolueeni<br>heksanaali<br>o- ja p-ksyleeni <sup>2</sup><br>1-butanoli <sup>2</sup><br>pentanaali <sup>2</sup><br>etyylibentseeni <sup>2</sup> |
| T-267    | Askeläänieristemuovi             | N   | heptaani (C7) <sup>2</sup><br>oktaani (C8) <sup>2</sup><br>nonaani (C9) <sup>2</sup><br>dekaani (C10) <sup>2</sup><br>butanaali <sup>1,2</sup>                               |

## Liite 5. Poltettujen materiaalien uuttojen tuloskooste

TAULUKKO 11. Poltettujen näytemateriaalien heptaaniuutosten tulokset, negatiivisissa <sup>1</sup>-merkillä merkityissä näytteissä todettiin hyvin pienet parafiinisten hiilivetyjen piikit (alle 1 pA)

| Tunniste | Tuote                                 | Kon-sentroitu | Tulos                     |
|----------|---------------------------------------|---------------|---------------------------|
| T-227    | Vinyylilaminaattilaatta               | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-228    | Kumipohjainen vinyylilaminaattilaatta | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-229    | Collegekangas                         | kyllä         | negatiivinen              |
| T-230    | Ulkoilukangas                         | ei            | negatiivinen              |
| T-231    | Paloturvallinen polyesterikangas      | kyllä         | yksittäisiä piikkejä      |
| T-232    | Meleerattu sekoitekangas              | ei            | negatiivinen              |
| T-233    | Sekoitekangas                         | ei            | negatiivinen              |
| T-234    | Polyamidipaljettikangas               | ei            | negatiivinen              |
| T-235    | Polyuretaanipaljettikangas            | ei            | negatiivinen              |
| T-236    | Polyesteripaljettikangas              | ei            | negatiivinen              |
| T-237    | Sifonkikangas                         | ei            | negatiivinen              |
| T-238    | Villasekoitekangas                    | kyllä         | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-239    | Fleecekangas                          | kyllä         | negatiivinen              |
| T-240    | Puuvillakangas                        | ei            | negatiivinen              |
| T-241    | Keinonahka                            | kyllä         | yksittäisiä piikkejä      |
| T-242    | Tikkikangas                           | ei            | negatiivinen              |
| T-243    | Kierrätyskumimatto                    | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-244    | Kumipohjainen kynnyismatto            | ei            | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-245    | Muovimatto                            | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-246    | Etalaatton muovimatto                 | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-247    | Komposiittiterassilauta               | kyllä         | yksittäisiä piikkejä      |
| T-248    | Polkupyörän ulkorengas                | ei            | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-249    | Polkupyörän sisärengas                | ei            | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-250    | Liukuesteverkko                       | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-251    | Kerniliina                            | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-252    | Kosteantilan matto                    | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-253    | Kumipintainen työhansikas             | ei            | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-254    | Kumipohjainen terassimatto            | ei            | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-255    | Kumilevy                              | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-256    | Vahakangas                            | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-257    | Vahakangas                            | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-258    | Kovalevy                              | kyllä         | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-259    | OSB-levy                              | kyllä         | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-260    | Lastulevy                             | kyllä         | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-261    | Keittiötaso                           | kyllä         | parafiinisia hiilivetyjä  |
| T-262    | Melamiinilevy                         | kyllä         | negatiivinen <sup>1</sup> |
| T-263    | Filmivaneri                           | kyllä         | negatiivinen              |
| T-264    | Kumisaapas                            | kyllä         | yksittäisiä piikkejä      |
| T-265    | Kumisaapas                            | kyllä         | yksittäisiä piikkejä      |
| T-266    | Korkki-vinyyli-laminaattilaatta       | ei            | yksittäisiä piikkejä      |
| T-267    | Askeläänieristemuovi                  | kyllä         | yksittäisiä piikkejä      |