



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Albert Silvi

Online- ja offline-menetelmien vertailu ja kehitys mono-, seskvi- ja diterpenoidien mittaamiseksi ilmasta TD-GC-MS-menetelmällä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

7.1.2021

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Albert Silvi Online- ja offline-menetelmien vertailu ja kehitys mono-, seskvi- ja diterpenoidien mittaamiseksi ilmasta TD-GC-MS-menetelmällä 37 sivua + 9 liitettä 7.1.2021
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	ryhmäpäällikkö Heidi Hellén tutkija Aku Helin yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Mono-, seskvi- ja diterpenoidit ovat luonnosta, erityisesti metsistä ilmaan pääseviä yhdisteitä, jotka muodostavat pienhiukkasia. Näin ne osallistuvat esimerkiksi pilvien muodostukseen, jolloin niillä voi olla ilmastonmuutosta ehkäisevä vaikutus. Tämä on yksi syy, miksi niistä on kiinnostuttu ja niitä halutaan tutkia.</p> <p>Tässä työssä vertailtiin ja kehitettiin online- ja offline-menetelmiä ensisijaisesti mono-, seskvi- ja diterpenoidien, mutta myös muiden biogeenisten haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (BVOC) mittaamiseksi termodesorptio-kaasukromatografi-massaspektrometrilla (TD-GC-MS). Offline-menetelmä oli todettu aikaisempien tutkimusten perusteella online-menetelmää paremmaksi saantojen osalta, joten tavoitteena oli kehittää erityisesti online-menetelmää. TD-GC-MS-laitetta on käytetty erittäin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) analysointiin jo vuosien ajan, mutta tämän työn tavoitteena oli kehittää menetelmiä erityisesti vähemmän haihtuvien seskvi- ja diterpenoidien analysoimiseksi laitteella.</p> <p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Ilmatieteen laitokselle. Laboratoriokokeet toteutettiin Ilmatieteen laitoksen orgaanisen kemian laboratoriossa TD-GC-MS-menetelmää käyttäen sekä vertailemalla ja kehittämällä online- ja offline-menetelmiä. Online-menetelmässä näytteet syötettiin suoraan TD-GC-MS-laitteeseen, offline-menetelmässä näytteet kerättiin ensin adsorbenttiputkiin.</p> <p>Selvisi, että online-keräysten aikana TD-GC-MS-laitteessa kiinni olevaa adsorbenttiputkea ei desorboida ollenkaan eikä laitteen ohjelmisto mahdollista putken desorptiota online-menetelmässä. Tämä selittää osaltaan huonommat saannot online-kokeissa. Todettiin myös, että paras putkimateriaali vastaavissa kokeissa on silcosteel.</p>	
Avainsanat	BVOC, TD-GC-MS, VOC

Author Title	Albert Silvi Comparison and Development of Online and Offline Methods for Measurement of Mono-, Sesqui- and Diterpenoids from air with TD-GC-MS Method
Number of Pages Date	37 pages + 9 appendices 7 January 2021
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Heidi Hellén, Project Manager Aku Helin, Scientist Jukka Niiranen, Senior Lecturer
<p>Mono-, sesqui- and diterpenoids are compounds released into the air from nature, especially from forests, forming small particles. In this way they are involved in the formation of clouds, so they can have an anti-climate change effect. This is one of the reasons why they are studied.</p> <p>In this thesis work online and offline methods were compared and developed to measure primarily mono-, sesqui-, and diterpenoids, but also other biogenic volatile organic compounds (BVOCs) by thermodesorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS). Based on previous studies, the offline method had been found to be superior to the online method in terms of yields, so the goal was to develop especially the online method. The TD-GC-MS instrument has been used for the analysis of highly volatile organic compounds (VOCs) for many years, but the aim of this work was to develop methods especially for the analysis of less volatile sesqui- and diterpenoids with the instrument.</p> <p>This thesis work was made for the Finnish Meteorological Institute. The laboratory tests were executed in their laboratory of organic chemistry using TD-GC-MS method and by comparing and developing the online and offline methods. In the online method the samples are fed straight to the TD-GC-MS device whereas in the offline method the samples are collected in adsorbent tubes first.</p> <p>It was found that during the online tests, the adsorbent tube attached to the TD-GC-MS device is not desorbed at all, and the software of the device does not allow the desorption of the tube in the online method. This contributes to the poorer yields in online tests. It was also found that the best tubular material in similar experiments is silcosteel.</p>	
Keywords	BVOC, TD-GC-MS, VOC

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Työn teoriaa	2
2.1	BVOC-yhdisteet	2
2.2	TD-GC-MS	2
2.2.1	Termodesorptio	3
2.2.2	Kaasukromatografia	7
2.2.3	Massaspektrometria	8
3	Menetelmän kehitys	11
3.1	Testimenetelmät ja tutkittavat yhdisteet	11
3.1.1	Testimenetelmät	11
3.1.2	Tutkittavat yhdisteet	11
3.2	Laitteisto ja mittausparametrit	13
3.2.1	Laitteisto	13
3.2.2	Mittausparametrit	16
3.3	Mittaukset	17
3.3.1	Kalibroinnit ja toistettavuusmittaukset	18
3.3.2	Online- ja offline-mittaukset	19
3.3.3	Standardikaasukokeet	23
3.3.4	Tyhjä-pakattu-hävikkikokeet	25
4	Tulokset ja tulosten käsittely	26
4.1	Määrittämisrajat	26
4.2	Toistettavuusmittaukset	26
4.3	Putkien vertailu	29
4.3.1	Suhteellinen ilmankosteus	31
4.4	Standardikaasu- ja keräysnopeuskokeet	32
4.5	Breakthrough volume -kokeet	34
4.6	Tyhjä-pakattu-hävikkikokeet	36
5	Yhteenveto ja loppupäätelmät	37

Liitteet

Liite 1. Tutkittavat monoterpenoidit

Liite 2. Tutkittavat seskviterpenoidit

Liite 3. Tutkittavat diterpenoidit

Liite 4. Muut tutkittavat yhdisteet

Liite 5. Tutkittavat yhdisteet PE02

Liite 6. Tutkittavat yhdisteet PE03

Liite 7. Standardien pitoisuudet

Liite 8. TD-GC-MS-parametrit PE02

Liite 9. TD-GC-MS-parametrit PE03

Lyhenteet

BTV	breakthrough volume, tilavuus kantajakaasua, jossa yhdiste poistuu adsorbenttiputkesta
BVOC	biogenic volatile organic compounds, biogeeniset haihtuvat orgaaniset yhdisteet
EI	electron ionization, elektroni-ionisaatio
<i>m/z</i>	mass-to-charge ratio, massa-varaussuhde
NPL	National Physical Laboratory, Iso-Britannian kansallinen ilmatieteen instituutti
RH%	relative humidity, suhteellinen ilmankosteus
RSD	relative standard deviation, suhteellinen keskihajonta
SIM	selected ion monitoring, valittujen ionien seuranta
TD-GC-MS	thermal desorption – gas chromatography – mass spectrometry, termodesorptio-kaasukromatografia-massaspektrometria
TIC	total ion current, kokonaisonivirta
VOC	volatile organic compounds, haihtuvat orgaaniset yhdisteet

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Ilmatieteen laitoksen Ilmakehän koostumuksen tutkimus -yksikön Ilmanlaatu-ryhmässä osana Metropolia Ammattikorkeakoulun laboratorioanalytiikan tutkinto-ohjelmaa. Käytännön laboratoriotyöt suoritettiin Ilmatieteen laitoksen orgaanisen kemian laboratoriossa. Ilmatieteen laitos on palvelu- ja tutkimuslaitos, joka keskittyy sää-, meri- ja ilmastotutkimukseen. Laitoksen päätoimipaikka sijaitsee Helsingin Kumpulassa. Palveluihin kuuluvat muun muassa erilaiset säähän, mereen ja ilmastoon liittyvät tutkimukset ja konsultoinnit.

Tämän työn tavoitteena oli vertailla ja kehittää online- ja offline-menetelmiä ensisijaisesti mono-, seskvi- ja diterpenoidien, mutta myös muiden biogeenisten haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (BVOC) mittaamiseksi termodesorptio-kaasukromatografi-massaspektrometrilla (TD-GC-MS). Offline-menetelmä oli todettu aikaisempien tutkimusten perusteella online-menetelmää paremmaksi saantojen osalta, joten tavoitteena oli kehittää erityisesti online-menetelmää. TD-GC-MS-laitetta on käytetty erittäin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) analysointiin jo vuosien ajan, mutta tämän työn tavoitteena oli kehittää menetelmiä erityisesti vähemmän haihtuvien seskvi- ja diterpenoidien analysoimiseksi laitteella.

Mono-, seskvi- ja diterpenoidit ovat luonnosta, erityisesti metsistä ilmaan pääseviä yhdisteitä, jotka muodostavat pienhiukkasia. Näin ne osallistuvat esimerkiksi pilvien muodostukseen, jolloin niillä voi olla ilmastomuutosta ehkäisevä vaikutus. Tämä on yksi syy, miksi niistä on kiinnostuttu ja niitä halutaan tutkia. Terpeenit ovat isopreenimolekyyleistä koostuvia BVOCeja. Ne jaetaan mono-, seskvi- ja diterpeeneihin sen mukaan, kuinka monesta isopreenimolekyylisestä ne koostuvat. Monoterpeenit koostuvat kahdesta, seskviterpeenit kolmesta ja diterpeenit neljästä isopreenimolekyylisestä. Isopreeni on hyvin haihtuva orgaaninen yhdiste, joka koostuu viidestä hiilestä ja kahdeksasta vedystä. Vaikka isopreeni on hyvin tunnettu ja paljon tutkittu yhdiste, on terpeenejä alettu tutkia aerosoleista vasta noin 20 vuotta sitten. Terpenoidit ovat ryhmä yhdisteitä, joista osa muistuttaa rakenteellisesti hyvin paljon terpeenejä. Tällaiset yhdisteet koostuvat terpeenien tavoin isopreenimolekyyleistä, mutta niissä voi olla mukana esimerkiksi happea. Tällöin yhdisteet eivät ole puhtaita terpeenejä, jolloin ne on luokiteltava terpenoideiksi. Terpeeneistä ja terpenoideista käytetään yleisesti yhteisnimitystä ”terpenoidit”.

2 Työn teoriaa

2.1 BVOC-yhdisteet

Biogeeniset haihtuvat orgaaniset yhdisteet (BVOC) ovat luonnosta peräisin olevia haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, jotka emittoituvat luonnosta ilmakehään. Ne koostuvat pääasiassa isopreneistä, monoterpenoideista, seskviterpenoideista, metanolista ja asetonista. Valtaosa BVOC-yhdisteistä reagoi voimakkaasti ilmakehässä ja niiden elinaika vaihtelee minuuteista tunteihin, tosin esimerkiksi metanolin ja asetonin elinikä on yli kuu-kauden. Tämän vuoksi ne vaikuttavat vahvasti ilmakehän happipitoisuuteen sekä alueit-tain että maailmanlaajuisesti. Reaktioissa BVOC-yhdisteet muodostavat vähemmän haihtuvia yhdisteitä ja osallistuvat toissijaisten orgaanisten aerosolien (secondary or-ganic aerosol, SOA) muodostumiseen ja vaikuttavat näin maapallon säteilybudjettiin, eli kuinka paljon auringon säteilyä maan ilmakehä kestää. [1, s. 1–2.]

Terpenoideja, erityisesti isopreeniä ja monoterpeenejä on tutkittu paljon viime vuosikym-meninä pohjoisilla havumetsäalueilla. Myös seskviterpeenejä on tutkittu, mutta diter-peenejä ei ole vielä havaittu ilmakehässä pohjoisilla havumetsäalueilla. Diterpeenejä on kuitenkin löydetty joidenkin pohjoisten havupuulajien eteerisistä öljyistä. Diterpeenejä on hiljattain havaittu muun muassa Brasiliassa ja Välimeren alueella. Diterpeenit osallistu-vat mahdollisesti myös toissijaisten orgaanisten aerosolien muodostumiseen. [1 s. 2.]

2.2 TD-GC-MS

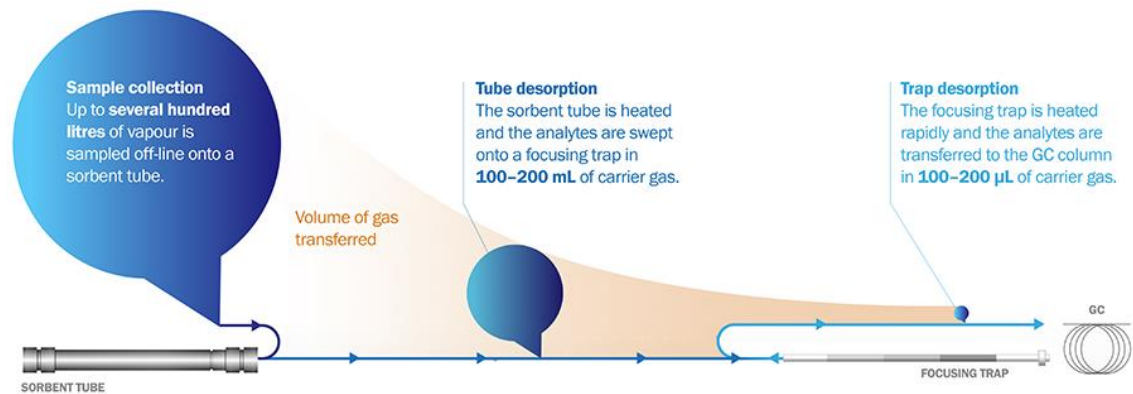
Termodesorptio-kaasukromatografia-massaspektrometria (TD-GC-MS) on yhdistelmä-tekniikka, joka hyödyntää termodesorptiota, kaasukromatografiaa ja massaspektromet-riaa. TD-GC-MS-laitte koostuu termodesorptierista, kaasukromatografista ja massaspekt-rometrasta. Kuvassa 1 on esitetty työssä käytetty TD-GC-MS-laitte.



Kuva 1. Työssä käytetty Perkin Elmerin valmistama TD-GC-MS-laite "PE02".

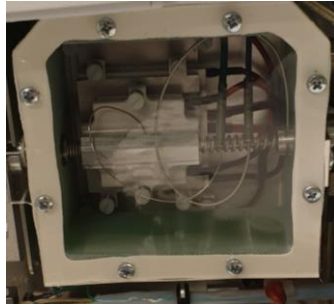
2.2.1 Termodesorptio

Termodesorptio on kaasukromatografia-massaspektrometriassa käytettävä näytteen-syöttötekniikka. Se on erittäin herkkä tekniikka, joka soveltuu analyyteille, joilla on hyvin pieni pitoisuus ja joita olisi muuten mahdoton tutkia. [3.] Kuvassa 2 on selitetty nykyai-kaisen kaksivaiheisen termodesorption periaate.



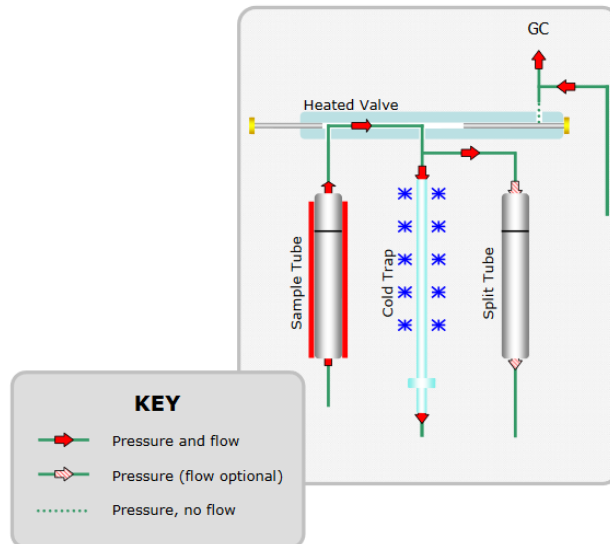
Kuva 2. Näyte kerätään sorbenttiputkeen → putkea kuumennetaan, jolloin analyytit desorboitu-vat ja kulkeutuvat kylmäloukkuuin → kylmäloukkua kuumennetaan kaasuvirrassa, jolloin analyytit kulkeutuvat kaasukromatografian kolonniin. [4, s 5.]

Termodesorptterissa on kylmäloukku, jonka sorbentille näyte kerätään. Sorbentille adsorboituneet yhdisteet vapautetaan nopeasti kuumentamalla kaasuvirtaukseen, jonka mukana ne kulkeutuvat analysoitavaksi. Vaikka tekniikkaa käytetään erityisesti haihtuvien ja puolihaihtuvien orgaanisten yhdisteiden analysointiin, on sillä myös monia muita käyttökohteita. Koska näyte konsentroituu sorbentille keräyksen aikana, yhdisteiden pitoisuus voi näytteessä olla hyvinkin pieni. [4, s. 2–5.] Kuvassa 3 on esitetty työssä käytetty kylmäloukku.



Kuva 3. Työssä käytetyn termodesorptterin kylmäloukku Perkin Elmer Tenax TA / Carbopack B.

Kylmäloukun lämpötilaa on mahdollista säätää peräti -30 – 400 °C:n välillä. Alussa kylmäloukun lämpötila säädetään tarpeeksi matalaksi näytteen keräyksen ajaksi. Näin kaasuvirtauksen mukana kulkevat tutkittavat yhdisteet adsorboituvat kylmäloukun sorbentille. Lopuksi kylmäloukun lämpötilaa nostetaan nopeasti hyvin korkeaksi, jotta sorbentille adsorboituneet yhdisteet desorboituvat. [5, s. 4–10, s. 37.] Kuvassa 4 on esitetty putken desorption periaate.



Kuva 4. Näyteputkea kuumennettaessa yhdisteet desorboituvat ja kulkeutuvat kylmäloukulle. [5, s. 9.]

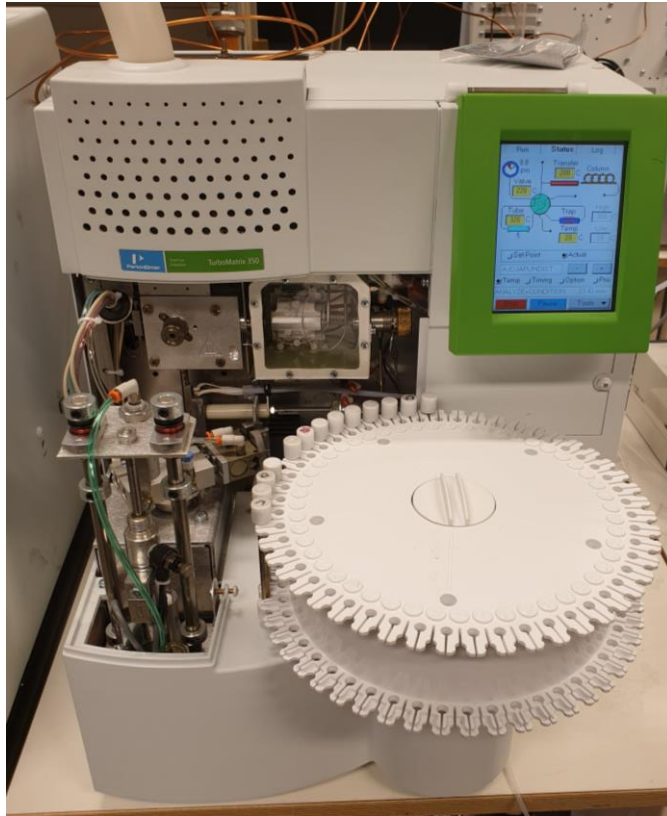
Analyysin onnistumisen kannalta olennaista on valita oikeanlainen sorbentti. Sorbentin tulee olla materiaaliltaan sellainen, että yhdisteet adsorboituvat siihen ja desorboituvat kuumennettaessa. Huokoinen polymeerisorbentti Tenax TA on käytetyin sorbentti TD-analyseissa. Se sopii erityisesti suurimolekyylisten ja vähemmän haihtuvien yhdisteiden analysointiin. Vahvempia sorbentteja käytetään pienempiä ja haihtuvampia yhdisteitä analysoitaessa. [4, s. 7.] Kuvassa 5 on esitetty kylmäloukun sorbentit.



Kuva 5. Kylmäloukun sorbentit ovat järjestyksessä siten, että heikoimmat sorbentit ovat alussa ja vahvimmat lopussa. Mitä kevyempi yhdiste on molekyylipainoltaan, sitä vahvemman sorbentin se vaatii. [5, s. 46.]

Näytteen voi kerätä jatkuvatoimisena suoraan ilmasta kylmäloukun sorbentille (online) tai ensin erillisellä pumpulla adsorbenttiputkeen samanlaiselle sorbentille kuin kylmäloukussa (offline). [4, s. 10-11, s. 14.]

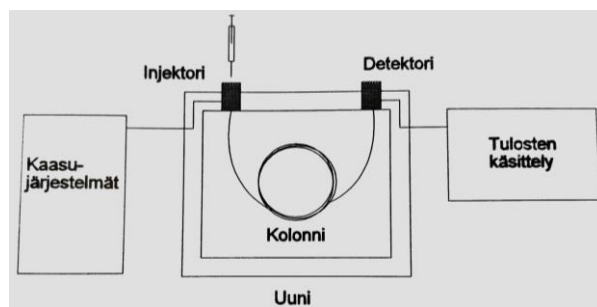
Tutkittavien yhdisteiden desorboitumistehokkuuteen voidaan sorbenttimateriaalin valinnan lisäksi vaikuttaa myös esimerkiksi muuttamalla linjojen läpi kulkevaa kaasuvirtausta sekä desorptiolämpötilaa ja -aikaa. Se, kuinka matalaksi ja korkeaksi lämpötilaa voi säätää, määräytyy sorbentin materiaalin ja tutkittavien yhdisteiden lämmönkestävyyksien perusteella. [5, s. 14, s. 22.] Kuvassa 6 on esitetty työssä käytetty termodesorpteri.



Kuva 6. Työssä käytetyn TD-GC-MS-laitteen termodesorpteri Perkin Elmer TurboMatrix 350.

2.2.2 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia on orgaanisen analytiikan perustekniikka, jota käytetään yhdisteiden erotteluun näytteistä ja niiden analysointiin. Tekniikka soveltuu höyrystymättä haihtuville yhdisteille. Kaasukromatografiassa käytetään liikkuvana faasina kaasua ja stati-onäärifaasina käytetään tavallisesti nestettä. Kaasukromatografiassa yhdisteet erottuvat niiden erilaisten kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien perusteella. Näitä ovat esimerkiksi höyrynpaine ja erilaiset liukoisuudet. Kaasukromatografian osat ovat kolonni, kolonniuuni, kantajakaasu, injektor ja detektori. [6, s.183.] Kuvassa 7 on esitetty kaavakuva kapillaarikaasukromatografista.



Kuva 7. Kaavakuva kapillaarikaasukromatografista. [6, s. 184]

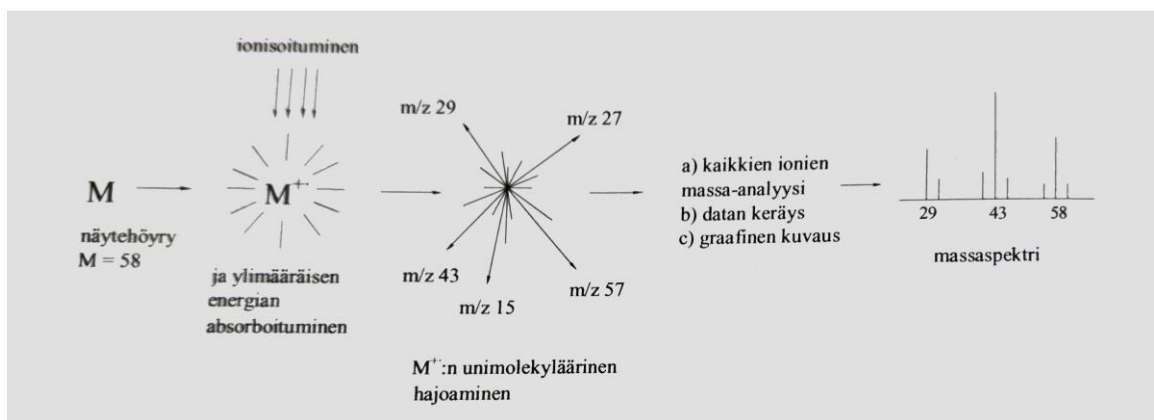
Näyte kulkeutuu injektorista kantajakaasun mukana uunissa olevaan kapillaarikolonneiin, jonka lämpötilaa voidaan säätää ajon aikana. Kolonnin lämpötila vaikuttaa yhdisteiden höyrystymiseen. Yhdisteet kulkeutuvat kolonnissa usein kiehumispistejärjestyksessä. Helpoimmin höyrystyvät yhdisteet tulevat detektorille ensimmäisenä. [6, s. 183] Kuvassa 8 on esitetty työssä käytetyn TD-GC-MS-laitteiston kaasukromatografi.



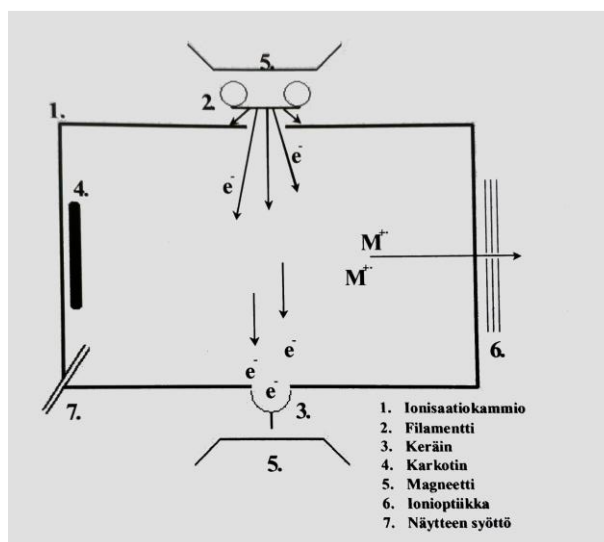
Kuva 8. Työssä käytetyn TD-GC-MS-laitteen kaasukromatografi Perkin Elmer Clarus 680.

2.2.3 Massaspektrometria

Massaspektrometrian avulla yhdisteet voidaan tunnistaa ja kvantifioida niiden massan ja varauksen suhteen (mass-to-charge ratio, m/z) perusteella. Tässä työssä käytettiin massaspektrometriä, jossa on elektroni-ionisaatio (EI). Kun yhdiste on eroteltu näytteestä kaasukromatografilla, se kulkeutuu massaspektrometrin ionisaatiokammioon, jossa sitä pommitetaan elektroneilla. Tämä saa molekyylin fragmentoitumaan ja ionisoitumaan. Muodostuneet ionit ohjataan jännitteen avulla kvadrupolille massaerotteluun. [7, s.15, s. 54–56.] Kuvissa 9–10 on esitetty elektroni-ionisaatiomassaspektrin muodostumisperiaate sekä kaavakuva elektroni-ionisaatiolähteestä.

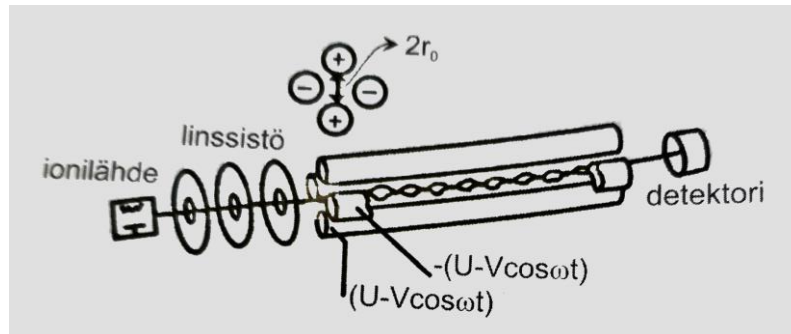


Kuva 9. Elektroni-ionisaatiomassaspektrin muodostumisperiaate. [7, s. 54.]



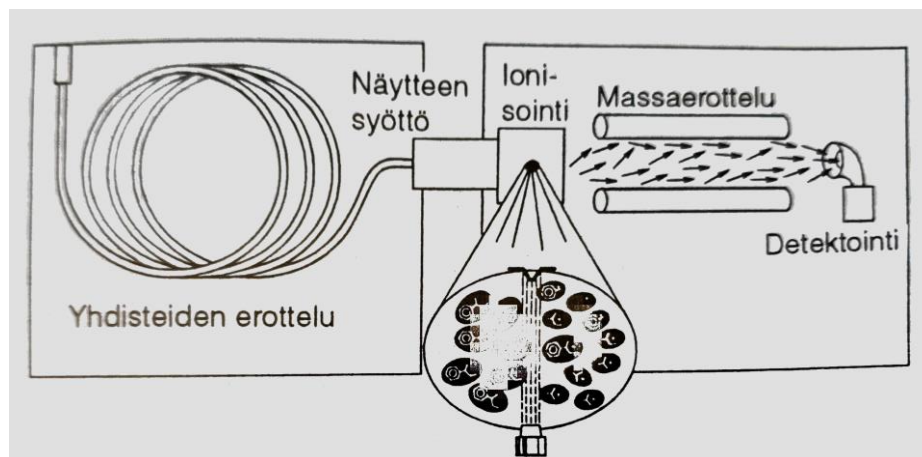
Kuva 10. Kaavakuva elektroni-ionisaatiolähteestä. [7, s. 55.]

Kvadrupoli koostuu neljästä yhdensuuntaisesta elektrodisauvasta. Kun sauvoihin asetetaan tietyt jännitteet, vain halutun massavaraussuhteen omaavat ionit pääsevät kvadrupolin läpi detektorille. [7, s. 27–28.] Kuvassa 11 on esitetty kaavakuva kvadrupolista.



Kuva 11. Kaavakuva kvadrupolista. [7, s. 28.]

Massaspektrometrin detektorina käytetään elektronimonistinta. Sen avulla ionien energia muutetaan sähköpulsiksi, josta saatu signaali vahvistetaan. Signaali on verrannollinen analysaattorin läpi tulevien ionien määrään, ja näin saadaan muodostettua molekyylin rakennetta kuvaava massaspektri. Saatu massaspektri voidaan tunnistaa vertaamalla sitä kirjaston spektreihin tai tulkitsemalla spektrin piikkejä manuaalisesti. [6, s. 128–130.] Kuvassa 12 on esitetty kaavakuva massaspektrometristä.



Kuva 12. Kaavakuva massaspektrometristä. [6, s. 123.]

Tuloksia analysoitaessa voidaan valita joko kokonaisonivirran (total ion current, TIC) seuranta tai valittujen ionien (selected ion monitoring, SIM) seuranta. Kokonaisonivirran seurannassa valitulta massa-alueelta detektoidaan kaikki ionit. Näin yhdisteelle voidaan muodostaa massaspektri. Valittujen ionien seurannassa detektoitavaksi pyritään yleensä valitsemaan yhdisteen intensiivisimmät ionit, jotka ovat kyseiselle yhdisteelle mahdollisimman ominaisia. Tämä lisää menetelmän herkkyyttä, sillä yhdiste tunnustetaan vertaamalla valittujen ionien suhdetta standardiyhdisteen retentioaikaan ja spektriin sen sijaan, että koko massa-alue käytäisiin läpi. [7, s. 165.] Kuvassa 13 on esitetty työssä käytetty massaspektrometri.



Kuva 13. Työssä käytetyn TD-GC-MS-laitteen massaspektrometri Perkin Elmer Clarus SQ8 T.

3 Menetelmän kehitys

3.1 Testimenetelmät ja tutkittavat yhdisteet

Työssä testattiin ja kehitettiin online- ja offline-menetelmiä mono-, seskvi- ja diterpenoidien analysoimiseksi TD-GC-MS-laitteella.

3.1.1 Testimenetelmät

Online-menetelmässä näyte injektoidiin ilmavirtauksen välityksellä suoraan TD-GC-MS-laitteeseen. Laitteeseen asetettiin ensin tyhjä adsorbenttiputki, jonka läpi online-näytteet kulkeutuivat. Offline-menetelmässä näyte kerättiin ensin ilmavirtauksesta adsorbenttiputkeen, minkä jälkeen putki asetettiin laitteeseen analysoitavaksi. Online-näytteen keräys kesti noin 30 minuuttia ja samanaikaisesti kerättiin offline-näyte. Online-keräysten saannot olivat huomattavasti huonommat, kuin offline-keräysten saannot. Tästä syystä työssä keskityttiin erityisesti online-menetelmän kehittämiseen. Online- ja offline-näytteiden keräystä varten kasattiin testiasetelma, josta kerrotaan tarkemmin luvussa 3.2.1. Näytteenä käytettiin pääasiassa F-standardia, myöhemmin jouduttiin käyttämään E-standardia F-standardin hupenemisen vuoksi. Standardeista kerrotaan tarkemmin luvussa 3.3.1 ja liitteessä 7.

3.1.2 Tutkittavat yhdisteet

Opinnäytetyön pääpaino oli mono-, seskvi- ja diterpenoideissa sekä tietyissä BVO-Ceissa. Työn loppuvaiheessa tutkittavaksi tuli kuitenkin myös muita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Tutkittavat yhdisteet on esitetty seuraavassa taulukossa 1. Tarkempaa tietoa yhdisteistä löytyy liitteistä 1–6.

Taulukko 1. Tutkittavat yhdisteet.

Nimi	Molekyylikaava	Lisätiedot
2-Metyyli-3-Buteeni-2-oli	C ₅ H ₁₀ O	Kasvillisuudesta terpeenien mukana tuleva yhdiste
α-Pineeni	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpeeni
Kamfeeni	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpeeni
β-Pineeni	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpeeni
Kareeni	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpeeni
p-Symeeni	C ₁₀ H ₁₄	Monoterpeeni
Limoneeni	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpeeni
1,8-Sineoli	C ₁₀ H ₁₈ O	Monoterpenoidi
Terpinoleeni	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpeeni
Linaloli	C ₁₀ H ₁₈ O	Monoterpenoidi
4-Asetyyli-1-Metyylisyklohekseeni	C ₉ H ₁₄ O	Monoterpeenien hapetustuote
Nopinoni	C ₉ H ₁₄ O	Monoterpeenien hapetustuote
Bornylasetaatti	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Kasvillisuudesta terpeenien mukana tuleva yhdiste
Longisykleeni	C ₁₅ H ₂₄	Seskviterpeeni
Isolongifoleeni	C ₁₅ H ₂₄	Seskviterpeeni
Karyofylleeni	C ₁₅ H ₂₄	Seskviterpeeni
β-Farneseeni	C ₁₅ H ₂₄	Seskviterpeeni
α-Humuleeni	C ₁₅ H ₂₄	Seskviterpeeni
Karyofylleenioksidi	C ₁₅ H ₂₄ O	Seskviterpenoidi
Sembreeni	C ₂₀ H ₃₂	Diterpeeni
Ent-Kaureeni	C ₂₀ H ₃₂	Diterpeeni
3-Metyleeni-5-alfa-Androstaani	C ₂₀ H ₃₂	Diterpeeni
Bentseeni	C ₆ H ₆	Antropogeeninen yhdiste
Tolueeni	C ₇ H ₈	Antropogeeninen yhdiste
Tetrakloorimetaani	CCl ₄	Antropogeeninen yhdiste
Etyylibentseeni	C ₈ H ₁₀	Antropogeeninen yhdiste
Styreeni	C ₈ H ₈	Antropogeeninen yhdiste
p-Ksyleeni	C ₈ H ₁₀	Antropogeeninen yhdiste
m-Ksyleeni	C ₈ H ₁₀	Antropogeeninen yhdiste
o-Ksyleeni	C ₈ H ₁₀	Antropogeeninen yhdiste
1,3,5-Trimetyylibentseeni	C ₉ H ₁₂	Antropogeeninen yhdiste
1,2,3-Trimetyylibentseeni	C ₉ H ₁₂	Antropogeeninen yhdiste
1,2,4-Trimetyylibentseeni	C ₉ H ₁₂	Antropogeeninen yhdiste
Propyylibentseeni	C ₉ H ₁₂	Antropogeeninen yhdiste

3.2 Laitteisto ja mittausparametrit

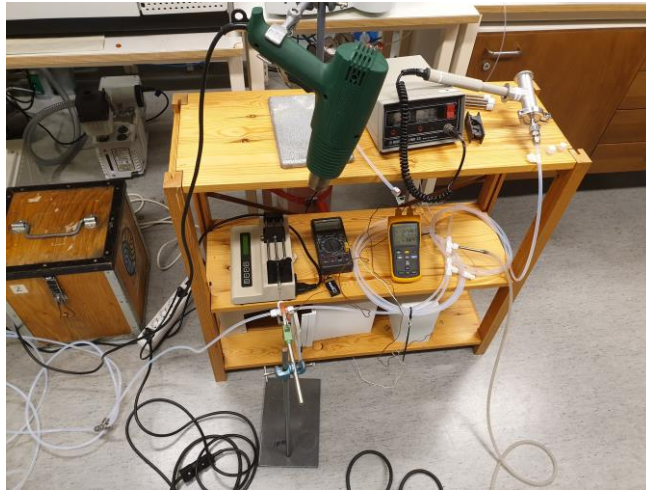
3.2.1 Laitteisto

Online- ja offline-menetelmien vertailukokeiden testiasetelma alkoi pääpumpusta, jolla säädettiin laitteiston päävirtausnopeus (1 l/min). Ilmavirtaus kulkee laitteistossa teflonputkia pitkin. Pääpumpun jälkeen ilmavirtaus jaettiin kahteen reittiin, joista toinen kulki vesipullon läpi ja toinen sen ohi, ja tämän jälkeen reitit yhdistyivät. Vesipullon avulla säädettiin suhteellista ilmankosteutta. Yleensä suhteellinen ilmankosteus säädettiin vastamaan normaalia suhteellista ilmankosteutta (noin RH%=30–40). Kuvassa 14 on esitetty työssä käytetty ilmankosteusmittari.



Kuva 14. Työssä käytetty ilmankosteusmittari Vaisala HMI 33.

Reittien yhdistyttyä ilmavirtaus kulki kuumennetun t-palan kautta. T-palan kautta injektointiin tutkittavaa analyyttiä automaattisen injektorin avulla, jonka injektioopeutena pidettiin yleensä 60 μ l/h. Injektointilämpötila pidettiin 60 ± 5 °C:ssa kuumailmahuuhtimen avulla analyytin höyrystämiseksi analysointia varten. Kuvassa 15 on esitetty työssä käytetty kuumailmahuuhallin.



Kuva 15. Kuumailmapuhaltimella lämmitettiin T-palaa ja säädettiin injektointilämpötilaa.

Seuraavaksi ilmavirtaus kulkeutui neljän metrin pituisen sekoituslinjan läpi, jossa teflonputkea oli kierretty muutama kierros. Tämän jälkeen putki jatkui TD-GC-MS-laitteistoon, jossa kerättiin online-näyte. Online-näyte kerättiin tyhjän adsorbenttiputken läpi suoraan kylmäloukkuun. Tavallisesti virtausnopeus oli 40 ml/min ja keräysaika 30 min, jolloin keräystilavuudeksi tuli 1,2 l. Kuvassa 16 on esitetty adsorbenttiputki termodesorpterissa keräyksen aikana.



Kuva 16. Tyhjä adsorbenttiputki termodesorpterissa online-keräyksen aikana.

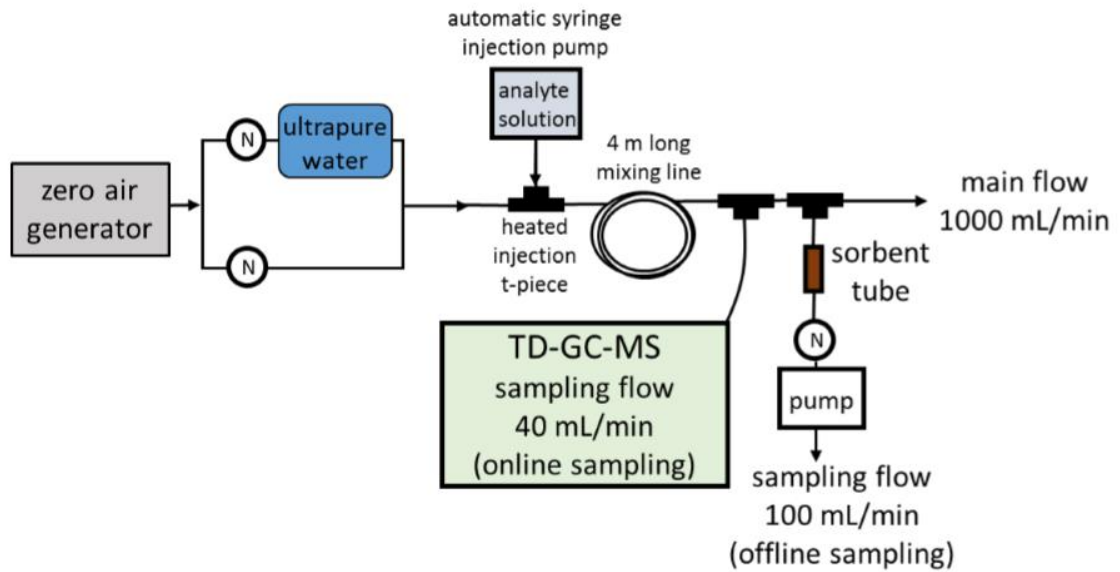
Myöhemmin putkesta lähti toinen sivuhaara offline-näytteen keräystä varten. T-palaan kiinnitettiin adsorbenttiputki, johon offline-näyte kerättiin ja putken perään kiinnitettiin pienempi pumppu offline-näytteen keräystä varten, jonka virtausnopeus oli 100 ml/min. Offline-näyte kerättiin samanaikaisesti silloin, kun TD-GC-MS keräsi online-näytettä. Kuvassa 17 on esitetty offline-keräystä varten käytetty erillinen pumppu. Kuvissa 18–19 on esitetty testiasetelma kokonaisuudessaan.



Kuva 17. Offline-näyte kerättiin erillisellä pumpulla pakattuun adsorbenttiputkeen.



Kuva 18. Online- ja offline-menetelmien vertailukokeiden testiasetelma.



Kuva 19. Kaavakuva online- ja offline-menetelmien vertailukokeiden testiasetelmasta. [2.]

3.2.2 Mittausparametrit

Päävirtausnopeus oli aina 1000 ml/min. Online-menetelmässä virtausnopeus oli tavallisesti 40 ml/min ja keräysaika 30 min. Offline-menetelmässä virtausnopeus oli tavallisesti 100 ml/min ja keräysaika 30 min. Online- ja offline-näytteet kerättiin samanaikaisesti, jolloin offline-keräysten tuloksia voitiin käyttää referenssinä. Injektionopeus oli aina 1 μ l/min. Analyytinä käytettiin tavallisesti F-standardia, työn loppuvaiheessa analyyyti jouduttiin vaihtamaan E-standardiin F-standardin vähyyden vuoksi.

TD-GC-MS-parametrit löytyvät liitteistä 8–9.

Laskukaavat yhdisteen teoreettisen pitoisuuden laskemiseksi putkessa:

$$\text{standardin pitoisuus} \left(\frac{\text{ng}}{\mu\text{l}} \right) \times \text{injektionopeus} \left(\frac{\mu\text{l}}{\text{min}} \right) = \text{injektoidaan} \left(\frac{\text{ng}}{\text{min}} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\text{injektoidaan} \left(\frac{\text{ng}}{\text{min}} \right)}{\text{pääpumpun virtausnopeus} \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right)} = \text{pitoisuus linjassa} \left(\frac{\text{ng}}{\text{L}} \right) \quad (2)$$

$$\text{pitoisuus linjassa} \left(\frac{\text{ng}}{\text{L}} \right) \times \text{online/offline virtausnopeus} \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \times \text{keräysaika} (\text{min}) \quad (3/4) \\ = \text{ng putkessa}$$

Esimerkkinä α -pineenin teoreettinen pitoisuus putkessa:

$$11,76 \frac{ng}{\mu l} \times 1 \frac{\mu l}{min} = 11,76 \frac{ng}{min} \quad (1)$$

$$\frac{11,76 \frac{ng}{min}}{1 \frac{L}{min}} = 11,76 \frac{ng}{L} \quad (2)$$

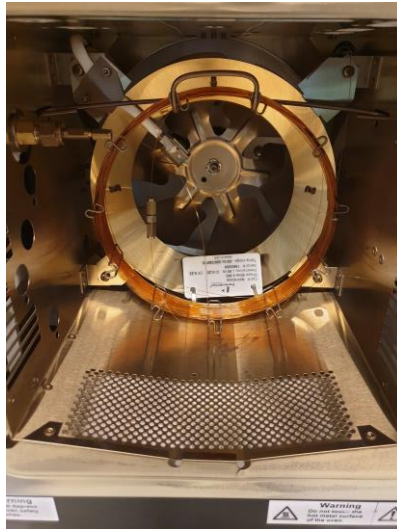
$$11,76 \frac{ng}{L} \times 0,04 \frac{L}{min} \times 30 min = \mathbf{14,11 ng (online)} \quad (3)$$

$$11,76 \frac{ng}{L} \times 0,1 \frac{L}{min} \times 30 min = \mathbf{35,28 ng (offline)} \quad (4)$$

3.3 Mittaukset

Tässä luvussa on selostettu työn kulku yleisesti. Kokeiden tuloksia on käsitelty tarkemmin luvussa 4.

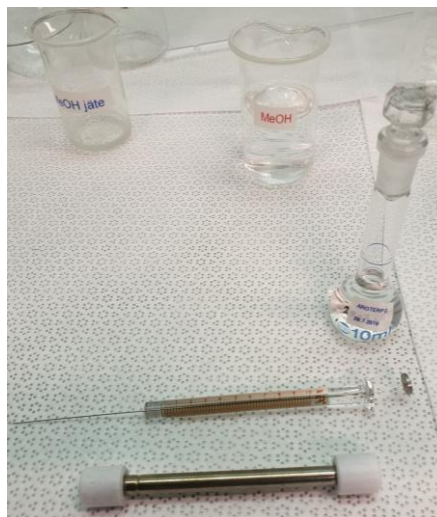
Ennen mittausten aloittamista PE02-laitteeseen oli vaihdettu Perkin Elmer Elite-5 MS -kolonni, jossa stationäärifaasin paksuus oli 0,25 μm . Kolonni soveltui terpenoidien mittaamiseen. Kolonnin vaihdon myötä laite kalibroitiin ja tehtiin toistettavuusmittauksia kalibroitiliuksilla. PE03-laitteessa oli myös Perkin Elmer Elite-5 MS -kolonni, mutta siinä stationäärifaasin paksuus oli 1 μm , eikä sillä pystytty määrittämään diterpeenejä. Kuvassa 20 on esitetty PE02-laitteeseen vaihdettu kolonni. Tarkemmat tiedot kolonneista löytyy liitteistä 8–9.



Kuva 20. PE02-laitteeseen vaihdettu kolonni Perkin Elmer Elite 5-MS.

3.3.1 Kalibroinnit ja toistettavuusmittaukset

Laite kalibroitiin putkistandardeilla kuudella eri pitoisuudella. Kutakin kalibrintiliuosta injektointiin 5 μ l:n adsorbenttiputkeen ja huuhdeltiin typpikaasuvirtauksella 10 minuutin ajan mittauksia häiritsevän metanolin poistamiseksi. Kuvissa 21–22 on esitetty putkistandardien valmistus. Taulukossa 2 on esitetty putkistandardien suhteelliset pitoisuudet F-standardiin verrattuna. Putkistandardien todelliset pitoisuudet löytyvät liitteestä 7.



Kuva 21. Putkistandardin valmistukseen tarvittavat adsorbenttiputki, injektori, kalibrintiliuos ja metanoli.



Kuva 22. Putkistandardien valmistus.

Taulukko 2. Kalibrintiliuosten suhteelliset pitoisuudet F-standardiin verrattuna.

Standardi	Pitoisuus
A	0,005
B	0,025
C	0,125
D	0,25
E	0,5
F	1

Kalibrointien jälkeen testattiin vielä toistettavuutta ajamalla seitsemän kertaa A- ja F-standardia. Laite ja kolonni todettiin toimiviksi. Myöhemmin kalibrointi tehtiin kuitenkin aina jokaisessa testissä. Joskus saatettiin ajaa vain B-, D- ja F-standardit, jos esimerkiksi haluttiin tehdä lisäajoja testissä, jossa oli jo täysi kuuden pisteen kalibrointi olemassa.

3.3.2 Online- ja offline-mittaukset

Online- ja offline-mittaukset aloitettiin kasaamalla laitteisto ja testaamalla sen toimivuutta tekemällä muutamia online- ja offline-mittauksia. Kun laitteisto oli todettu toimivaksi, testattiin erilaisia putkia ja niiden vaikutusta saantoihin online-keräyksessä. Myöhemmin testattiin myös suhteellisen ilmankosteuden vaikutusta saantoihin.

3.3.2.1 Putkien vertailu

Online-keräystä varten vertailtiin erilaisia tyhjiä adsorbenttiputkia. Putkia vertailtiin, sillä tutkittavat yhdisteet katoavat eri putkimateriaaleihin eri määriin ja haluttiin löytää paras putkimateriaali saantojen osalta. Tyhjiissä putkissa ei ole adsorbenttia. Offline-keräyksessä käytettiin tavallisia, pakattuja teräksisiä adsorbenttiputkia. Pakatuissa putkissa oli adsorbentteina Tenax TA / Carbopack B. Testatut tyhjäts adsorbenttiputket on esitetty taulukossa 3 sekä kuvassa 23.

Taulukko 3. Testatut adsorbenttiputket.

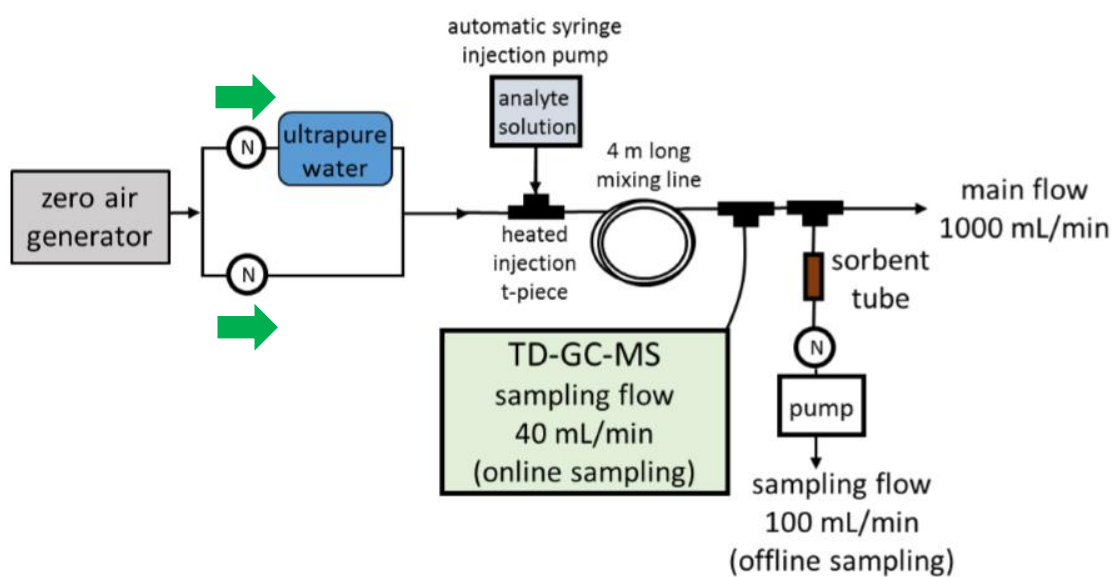
Putki	Materiaali
1	Ruostumaton teräs
2	Lasipinnoitettu ruostumaton teräs
3	Lasi
4	Silcosteel



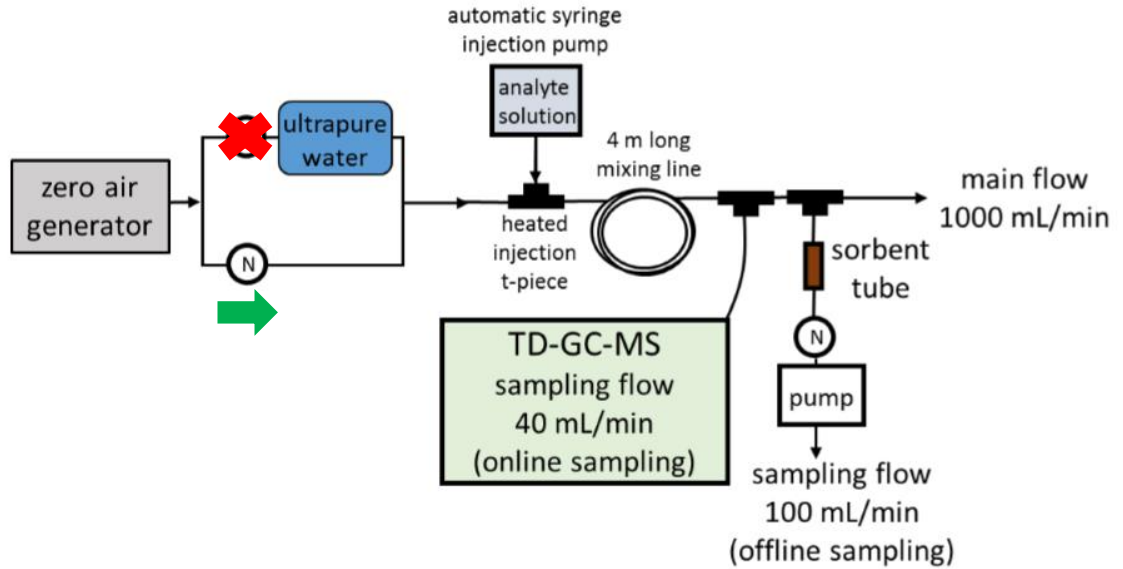
Kuva 23. Testatut adsorbenttiputket: teräs (1), lasipinnoitettu teräs (2), lasi (3), silcosteel (4).

3.3.2.2 Suhteellinen ilmankosteus

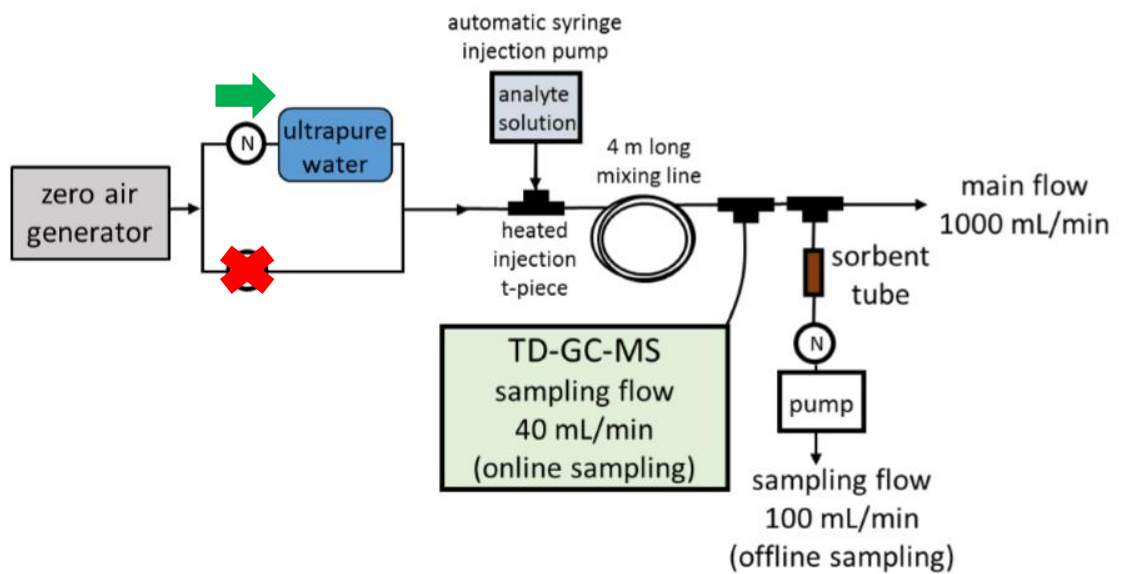
Tavallisesti testiasetelmassa molemmat neulaventtiilit pidettiin auki, jolloin ilmavirtaus kulki molempia reittejä pitkin ja suhteellinen ilmankosteus oli noin $RH\%=30-40$. Tutkittaessa suhteellisen ilmankosteuden vaikutusta saantoihin suljettiin joko vesipullon läpi kulkeva linja ($RH\%=0$) tai vesipullon ohi kulkeva linja ($RH\%=100$) kokonaan. $RH\%=0$ -kokeissa suhteellinen ilmankosteus oli todellisuudessa noin $RH\%=10-20$, $RH\%=100$ -kokeissa noin $RH\%=70-80$. Testiasetelmat on esitetty seuraavissa kuvissa 24–26.



Kuva 24. Testiasetelma normaalitilassa. Molemmat linjat ovat auki, jolloin ilmavirtaus kulkee sekä vesipullon läpi että sen ohi. [2.]



Kuva 25. Testiasetus RH%=0-kokeissa. Vesipullon läpi kulkeva linja on suljettu, jolloin ilmavirtaus kulkee ainoastaan vesipullon ohi. [2.]



Kuva 26. Testiasetus RH%=100-kokeissa. Vesipullon ohi kulkeva linja on suljettu, jolloin ilmavirtaus kulkee ainoastaan vesipullon läpi. [2.]

3.3.3 Standardikaasukokeet

Standardikaasukokeissa ajettiin pääasiassa NPL:n (National Physical Laboratory) valmistamia standardikaasuja, joissa on tunnettu määrä yhdisteitä. NPL on Iso-Britannian kansallinen ilmatieteen instituutti, joka kehittää ja ylläpitää standardimenetelmiä. [3.]

Ensimmäisestä standardikaasupullosta tutkittiin α -pineeniä, kareenia, 1,8-sineolia sekä limoneenia.

Toisesta standardikaasupullosta tutkittiin useita antropogeenisiä yhdisteitä.

Kolmas standardipullo sisälsi Ilmatieteen laitoksen asiantuntijoiden itse valmistamaa seosta, joka sisälsi oksista ja neulasista päässeitä yhdisteitä. Seos ei siis ollut standardi. Pullosta tutkittiin pääasiassa BVOCEja.

Kaikki standardikaasukokeet tehtiin online-keräyksellä lukuun ottamatta kahta koetta, joissa varmistettiin ensimmäisen standardikaasupullon sekä oksa-/neulasseos-pullon pi-toisuustaso. Kuvassa 27 on esitetty työssä käytetty standardipullo.



Kuva 27. Työssä käytetty NPL-standardikaasupullo.

3.3.3.1 Keräysnopeuskokeet

Keräysnopeuskokeissa testattiin keräysnopeuden vaikutusta tuloksiin keräämällä sama tilavuus näytettä eri keräysnopeuksilla. Kokeiden perusteella todettiin, että 100 ml/min on paras keräysnopeus sekä nopeuden että mittausepävarmuuden osalta. Taulukossa 4 on esitetty keräysnopeuskokeiden testiasetelma.

Taulukko 4. Keräysnopeuskokeiden testiasetelma

Keräysaika	Keräystilavuus	Keräysnopeus
30 min	1.2 l	40 ml/min
20 min	1.2 l	60 ml/min
15 min	1.2 l	80 ml/min
12 min	1.2 l	100 ml/min

3.3.3.2 Breakthrough volume -kokeet

Breakthrough volume -kokeissa selvitettiin eri yhdisteille se tilavuus kantajakaasua, jossa yhdiste poistuu adsorbenttiputkesta. Taulukossa 5 on esitetty breakthrough volume -kokeiden testiasetelma.

Taulukko 5. Breakthrough volume -kokeiden testiasetelma

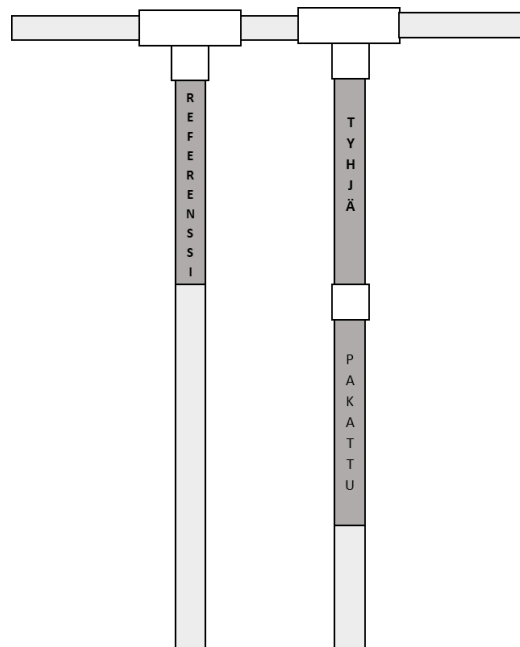
Keräysaika	Keräystilavuus	Keräysnopeus
5 min	0.5 l	100 ml/min
10 min	1 l	100 ml/min
15 min	1.5 l	100 ml/min
20 min	2 l	100 ml/min
25 min	2.5 l	100 ml/min
30 min	3 l	100 ml/min
40 min	4 l	100 ml/min
50 min	5 l	100 ml/min
60 min	6 l	100 ml/min

3.3.4 Tyhjä-pakattu-hävikikokeet

Tyhjä-pakattu-hävikikokeissa testattiin, kuinka paljon tyhjän putkeen jää jäämiä analyttistä, kun sen asettaa pakatun putken eteen. Referenssinä käytettiin pakattua putkea ilman tyhjää putkea. Koska F-standardi oli vähissä, käytettiin kokeissa analyttinä E-standardia, jota injektioitiin nopeudella 120 µl/h. Analyyttiä kerättiin offline-menetelmällä 30 minuutin ajan keräysnopeudella 100 ml/min, jolloin keräystilavuudeksi tuli 3 l. Putkien testiasetelmat on esitetty seuraavissa kuvissa 28–29.



Kuva 28. Putkien testiasetelma tyhjä-pakattu-hävikikokeissa.



Kuva 29. Kaavakuva putkien testiasetelmasta tyhjä-pakattu-hävikikokeissa.

4 Tulokset ja tulosten käsittely

4.1 Määrittäysrajat

Seuraavassa taulukossa 6 on esitetty yhdisteiden määrittäysrajat. [1, s. 3.]

Taulukko 6. Yhdisteiden määrittäysrajat. [1., s. 3.]

Yhdiste	Määrittäysraja (ng)
α -Pineeni	0,034
Kamfeeni	0,014
β -Pineeni	0,013
Kareeni	0,018
Symeeni	0,02
Limoneeni	0,062
1,8-Sineoli	0,027
Terpinoleeni	0,065
Linaloli	0,088
4-Asetyyli-1-Metyylisyklohekseni	0,12
Nopinoni	0,029
Bornylasetaatti	0,049
Longisykleeni	0,035
Isolongifoleeni	0,048
Karyofylleeni	0,105
β -Farneseeni	0,198
α -Humuleeni	0,033
Karyofylleenioksidi	0,34
Sembreeni	0,287
Ent-Kaureeni	0,518
3-Metyyleeni-5-alfa-Androstaani	0,383

4.2 Toistettavuusmittaukset

Mittausten toistettavuutta testattiin ajamalla seitsemän kertaa A- ja F-standardeja.

Tuloksista yhdisteille laskettiin keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteellinen keskihajonta (RSD) prosentteina seuraavan kaavan mukaan:

$$RSD = \frac{\text{keskihajonta}}{\text{keskiarvo}} \times 100 \% \quad (4)$$

Taulukoissa 7–8 on esitetty kokeiden tulokset. Virheelliset tulokset on merkitty keltaisella.

Taulukko 7. A-standardin tulokset.

Yhdiste	Keskiarvo (ng)	Keskihajonta (ng)	RSD (%)
2-Metyyli-3-Buteeni-2-oli	0,18	0,04	22,0
α-Pineeni	0,28	0,04	13,5
Kamfeeni	0,34	0,04	12,1
β-Pineeni	0,34	0,04	13,0
Kareeni	0,31	0,03	9,8
Symeeni	0,20	0,02	10,4
Limoneeni	0,24	0,04	15,1
1,8-Sineoli	0,31	0,06	17,9
Terpinoleeni	0,23	0,03	13,1
Linaloli	4,50	0,24	5,2
4-Asetyyli-1-Metyylisyklohekseeni	0,15	0,03	22,1
Nopinoni	0,22	0,02	10,3
Bornylasettaatti	0,21	0,03	12,0
Longisykleeni	0,34	0,02	6,1
Isolongifoleeni	0,33	0,01	3,4
Karyofylleeni	0,21	0,02	10,8
β-Farneseeni	0,01	0,00	44,1
α-Humuleeni	0,22	0,02	8,0
Karyofylleenioksidi	0,21	0,20	96,6
Sembreeni	0,39	0,07	18,3
Ent-Kaureeni	0,66	0,06	9,0
3-Metyyleeni-5-alfa-Androstaani	0,13	0,02	16,0
Bentseeni	1,72	0,98	56,7
Tolueeni	0,64	0,10	14,9

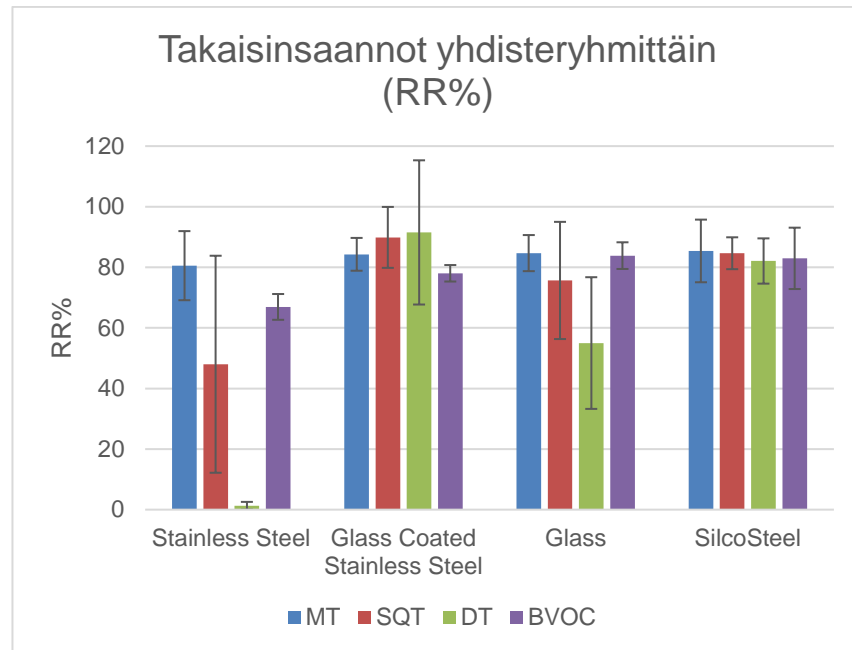
Linalolin tulos on jostain syystä noin kymmenkertainen kalibrointiliuoksen pitoisuuteen nähden. β-Farneseenin tulos on kyseenalainen, kyse voi olla integrointiongelmasta. Karyofylleenioksidin tulos on alle määritysrajan; se oli mahdollisesti mennyt vanhaksi standardiliuoksessa.

Taulukko 8. F-standardin tulokset.

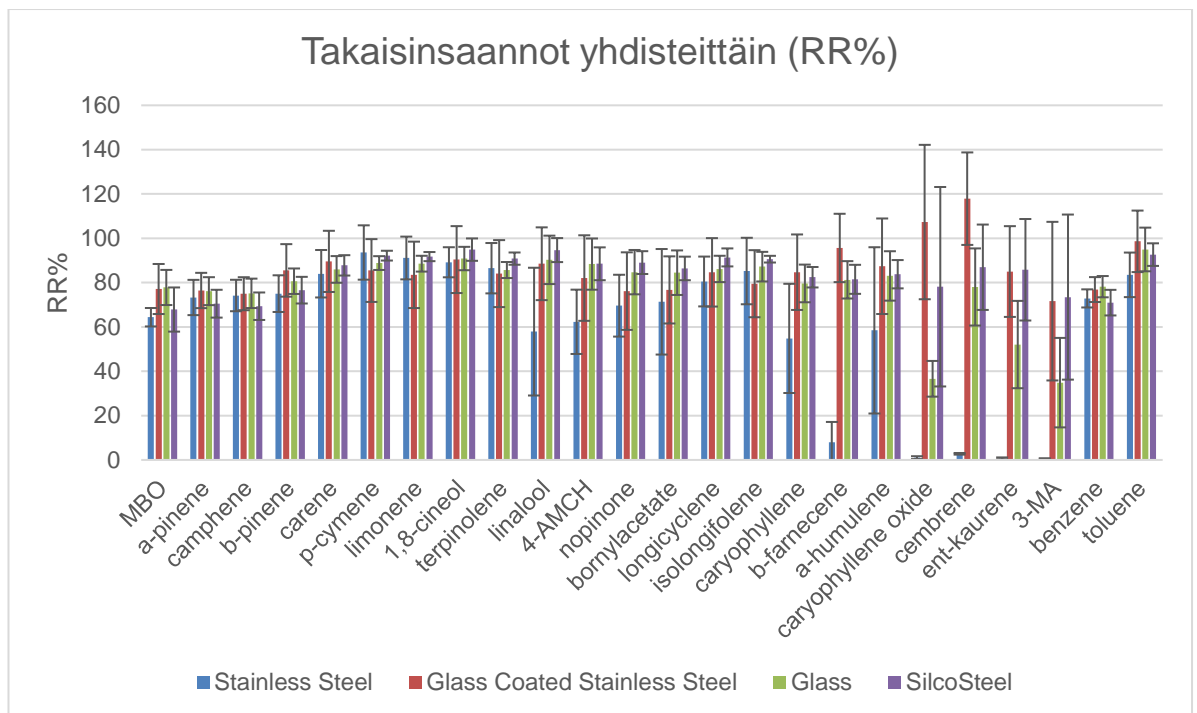
Yhdiste	Keskiarvo (ng)	Keskihajonta (ng)	RSD (%)
2-Metyyli-3-Buteeni-2-oli	53,36	4,12	7,7
α -Pineeni	63,69	3,88	6,1
Kamfeeni	79,33	3,71	4,7
β -Pineeni	77,57	3,98	5,1
Kareeni	76,08	3,09	4,1
Symeeni	52,67	3,10	5,9
Limoneeni	52,69	2,68	5,1
1,8-Sineoli	78,55	4,69	6,0
Terpinoleeni	58,84	2,74	4,7
Linaloli	47,60	2,03	4,3
4-Asetyyli-1-Metyylisyklohekseeni	52,26	3,47	6,6
Nopinoni	54,40	2,99	5,5
Bornylasettaatti	57,10	3,64	6,4
Longisykleeni	74,90	4,01	5,4
Isolongifoleeni	79,19	3,99	5,0
Karyofylleeni	55,62	2,40	4,3
β -Farneseeni	46,31	2,33	5,0
α -Humuleeni	57,12	2,50	4,4
Karyofylleenioksidi	43,75	5,33	12,2
Sembreeni	81,26	8,75	10,8
Ent-Kaureeni	227,37	33,10	14,6
3-Metyleeni-5-alfa-Androstaani	43,34	13,14	30,3
Bentseeni	76,79	3,49	4,5
Tolueeni	74,97	3,76	5,0

4.3 Putkien vertailu

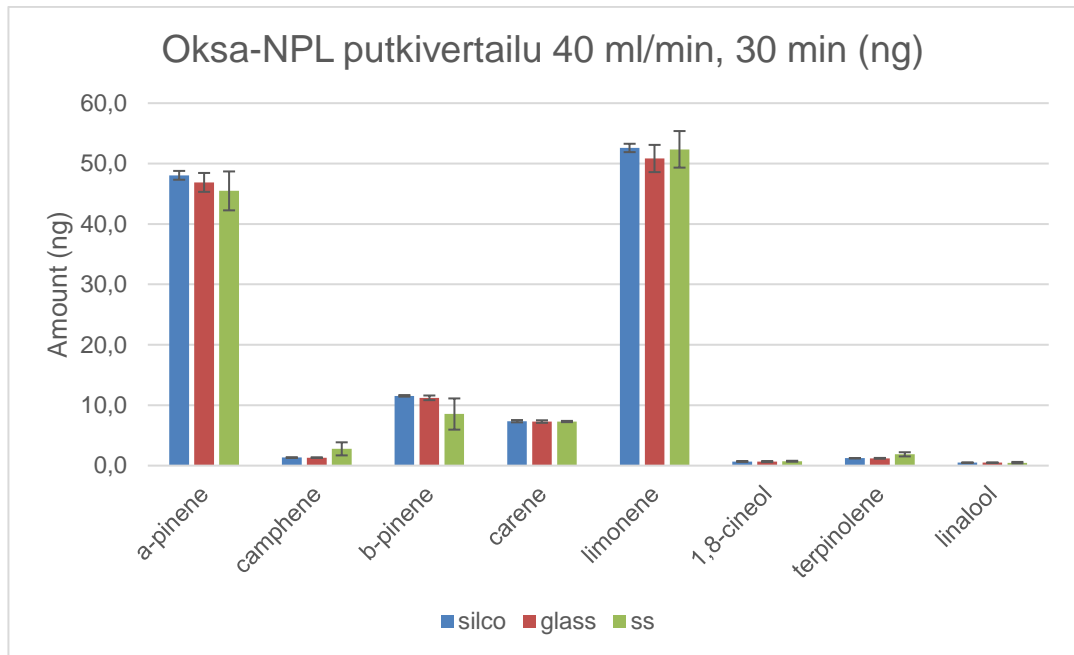
Online-keräystä varten vertailtiin erilaisia tyhjiä adsorbenttiputkia, sillä saannot vaihtelivat putkimateriaalien välillä. Vertailtavat putkimateriaalit olivat ruostumaton teräs, lasipinnoitettu ruostumaton teräs, lasi sekä silcosteel. Saantojen kannalta parhaaksi putkeksi todettiin silcosteel-putki. Myöhemmissä kokeissa käytettiin siis lähes yksinomaan silcosteel-putkea lukuun ottamatta myöhempiä putkivertailuja. Ruostumaton teräsputki todettiin saantojen kannalta huonoimmaksi. Lasipinnoitettu ruostumaton teräsputki oli joidenkin yhdisteiden osalta silcosteel-putkea parempi, mutta kuitenkin yleisesti ottaen huonompi. Lisäksi kyseinen putki rikkoi termodesorpterin o-renkaan, mikä teki putkesta epäkäytännöllisen. Silcosteel-putken tulokset olivat johdonmukaisimpia ja saannot yleisesti ottaen muita parempia. Lasiputken todettiin olevan myös hyvä, mutta ei kuitenkaan silcosteel-putkea parempi. Artikkelissa ”*Evaluation of adsorbent sampling tube materials and Tenax-TA for analysis of volatile biogenic organic compounds*” oli myös vertailtu adsorbenttiputkia ja siinä lasiputki oli todettu parhaaksi ja silcosteel huonoimmaksi [9.]. Tosin kyseisessä artikkelissa syy silcosteel-putkella saaduille huonoille tuloksille oli se, että yhdisteet muuntautuivat desorptiossa katalyyttisesti. Tässä työssä tehdyissä kokeissa online-menetelmässä putkia ei desorboitu, joten tilanne oli erilainen. Tämän vuoksi lasiputkella tehtiin vielä lisäkokeita, kuten esimerkiksi suhteellisen ilmankosteuden vaikutus saantoihin, sillä kyseisessä artikkelissa tällä oli todettu olevan vaikutusta. Seuraavissa kuvissa 30–32 on esitetty eri putkimateriaaleista saadut takaisinsaannot yhdisteryhmittäin ja yhdisteittäin.



Kuva 30. Eri putkimateriaaleista saadut takaisinsaannot yhdisteryhmittäin.



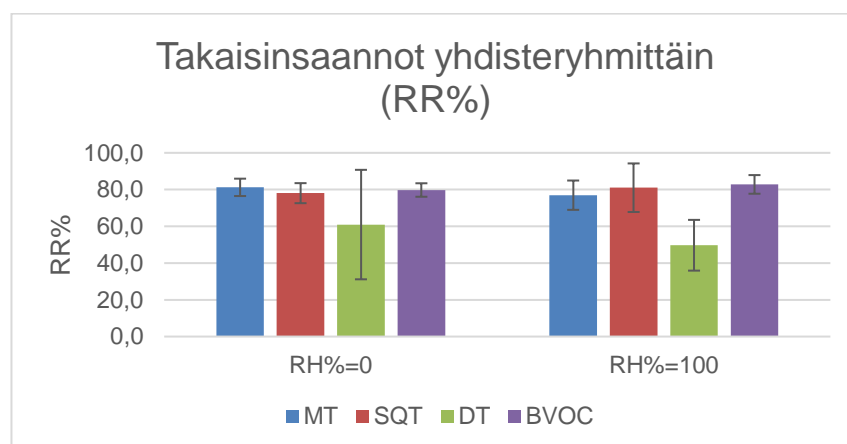
Kuva 31. Eri putkimateriaaleista saadut takaisinsaannot yhdisteittäin.



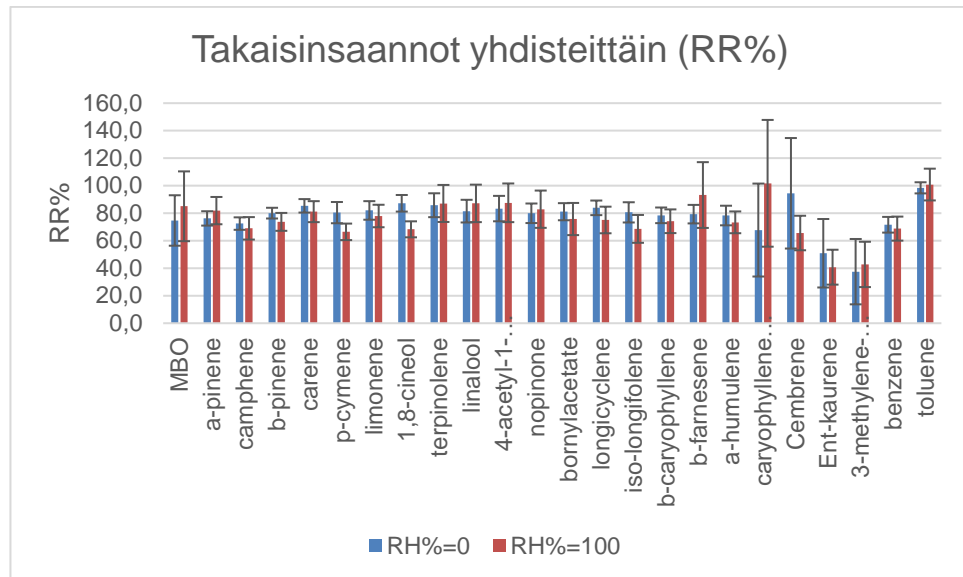
Kuva 32. Oksa-/neulasseospullon saannot putkivertailukokeessa eri virtausnopeuksilla.

4.3.1 Suhteellinen ilmankosteus

Suhteellisella ilmankosteudella ei havaittu olevan juurikaan merkitystä saantojen osalta. Tulokset vaihtelivat ja niissä on epävarmuutta. Todettiin, että testiasetelmassa kannattaa käyttää normaalia suhteellista ilmankosteutta (RH%=30–40). Seuraavissa kuvissa 33–34 on esitetty eri ilmankosteuksilla saadut takaisinsaannot yhdisteryhmittäin ja yhdisteittäin.



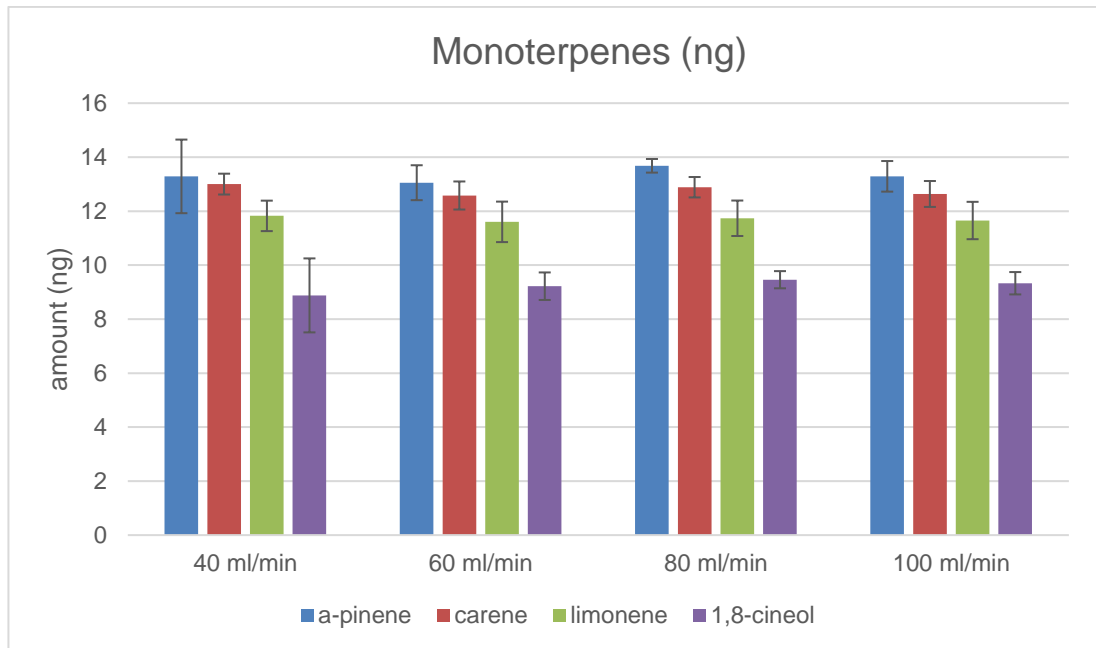
Kuva 33. Eri ilmankosteuksilla saadut takaisinsaannot yhdisteryhmittäin.



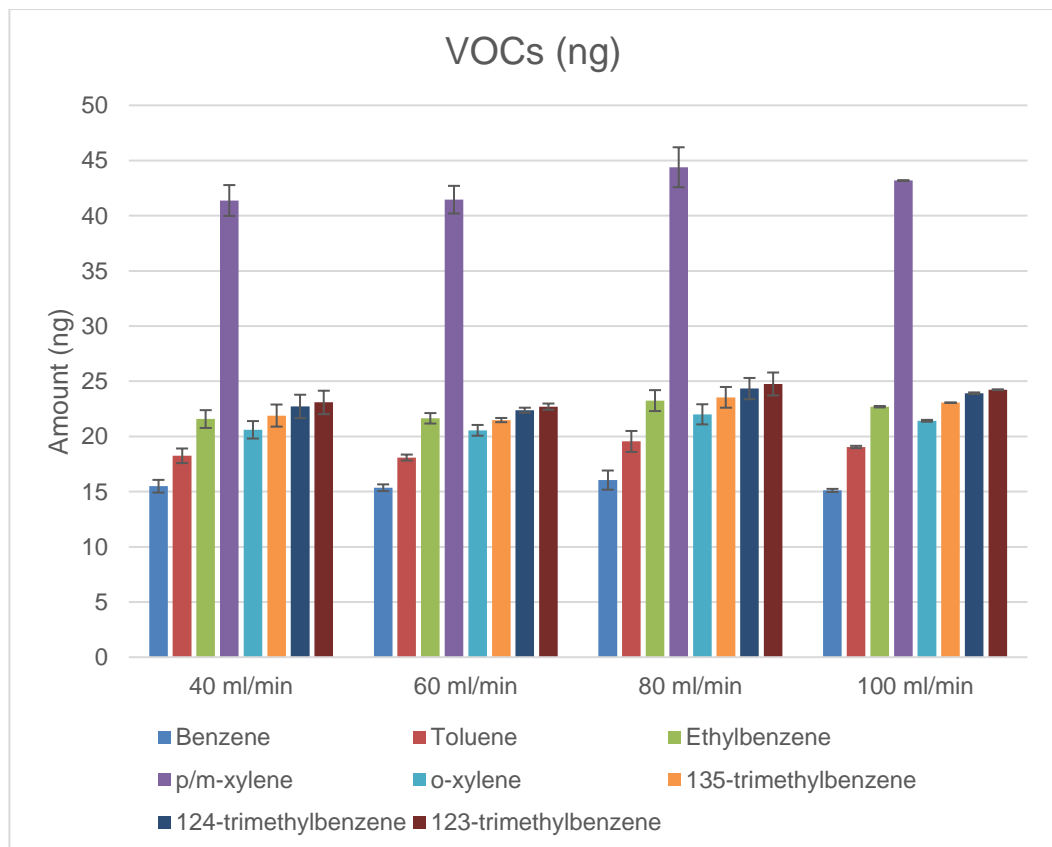
Kuva 34. Eri ilmankosteuksilla saadut takaisinsaannot yhdisteittäin.

4.4 Standardikaasu- ja keräysnopeuskokeet

Standardikaasu- ja keräysnopeuskokeiden perusteella voi todeta, että online-menetelmä toimii hyvin standardikaasukokeissa. Virtausnopeudella ei ole juurikaan vaikutusta tuloksiin ja mahdollinen ero on lähes epävarmuuden rajoissa. Paras virtausnopeus teoriassa olisi siis 100 ml/min sen nopeuden perusteella. Suuret virtausnopeudet olivat kuitenkin mahdollisia vain kaasupulloissa, niiden ”ylipaineen” vuoksi. ”Normaaleissa” kokeissa, joissa näyte kerättiin ilmasta, laite ei saavuttanut korkeampia asetettuja virtausnopeuksia, kuten 80–100 ml/min, eikä virtausnopeus pysynyt tasaisena. Matalia ilmanpaineita voitiin kuitenkin käyttää molemmissa kokeissa. Seuraavissa kuvissa 35–36 on esitetty eri standardikaasupulloilla saadut saannot.



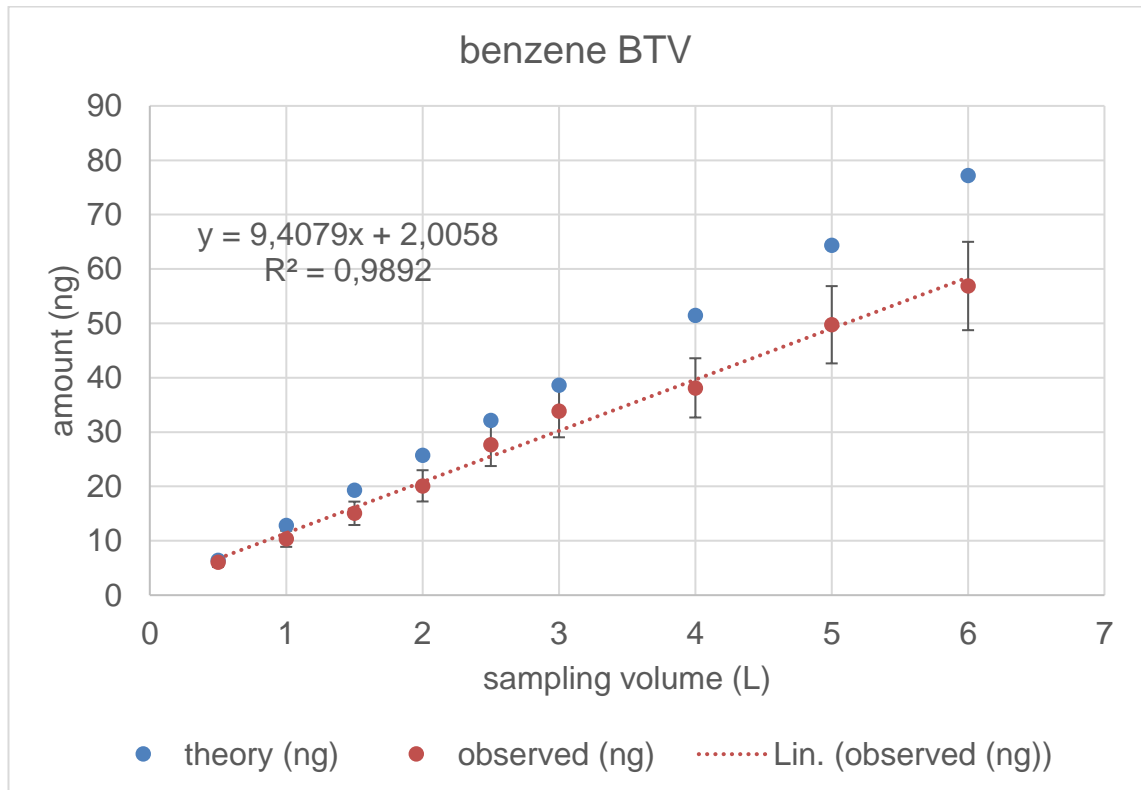
Kuva 35. BVOC-standardikaasupullon saannot eri virtausnopeuksilla.



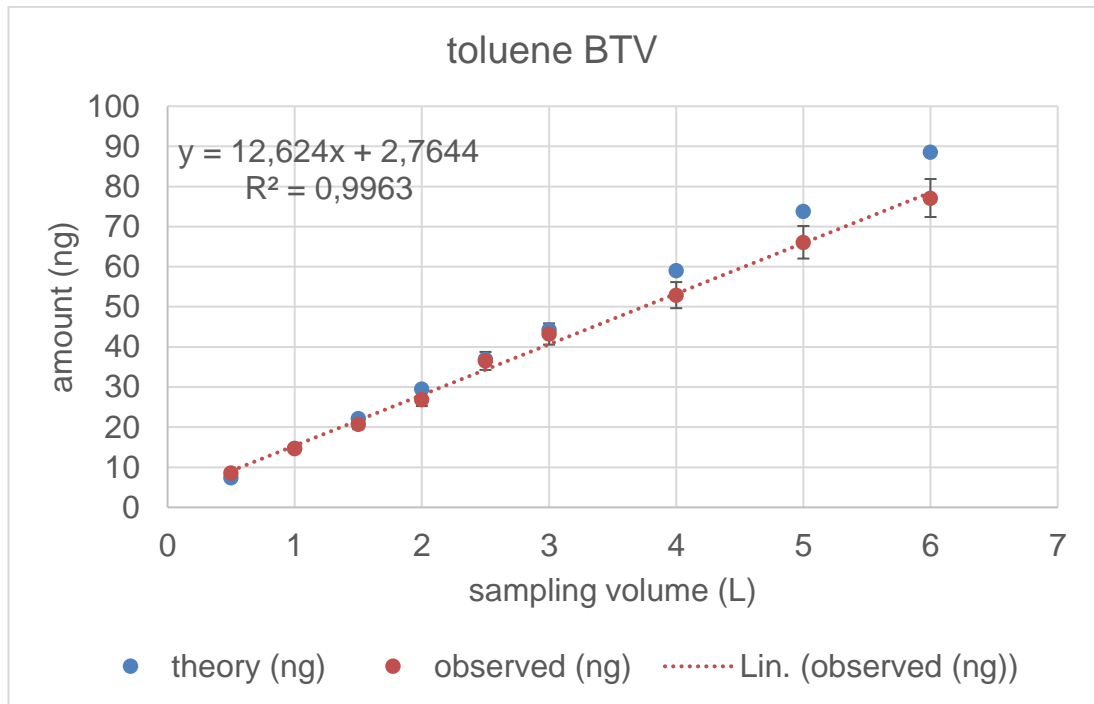
Kuva 36. VOC-standardikaasupullon saannot eri virtausnopeuksilla.

4.5 Breakthrough volume -kokeet

Kokeessa käytettiin NPL-standardikaasua, joka sisälsi bentseeniä ja tolueenia. Virtausnopeus oli 100 ml/min ja keräysaika 5–60 min. Seuraavissa kuvissa 37–38 on esitetty bentseenin ja tolueenin pitoisuudet litraa kohden breakthrough volume (btv) -kokeissa.



Kuva 37. Bentseenin kuvaaja btv-kokeessa.

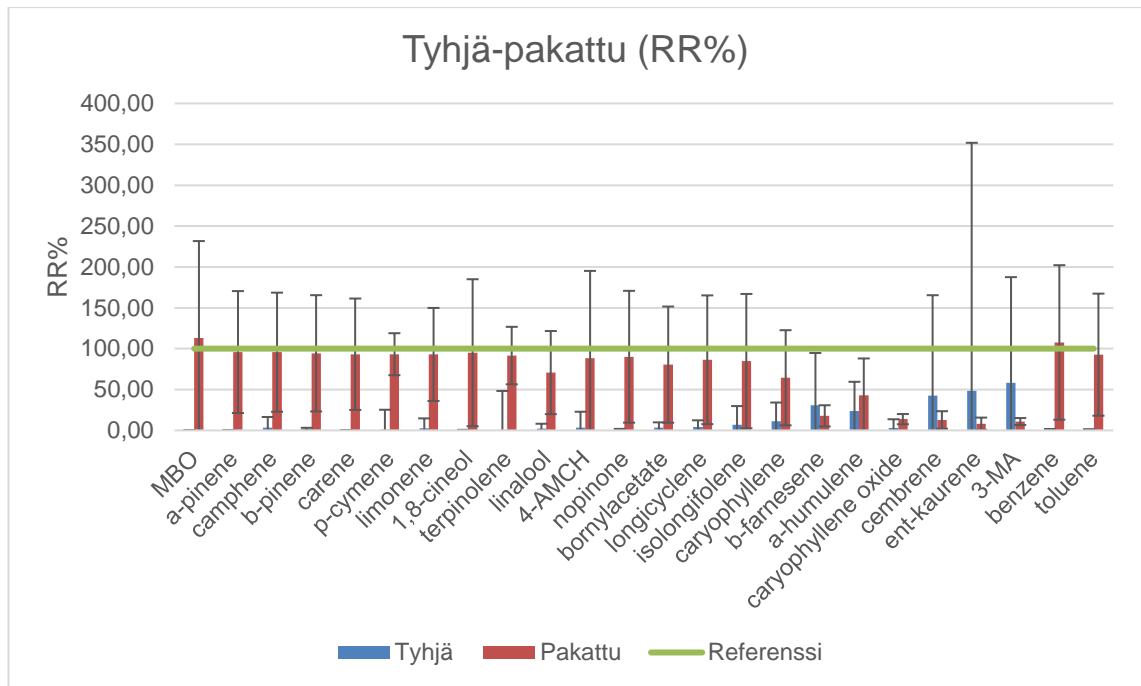


Kuva 38. Tolueenin kuvaaja btv-kokeessa.

Tulosten perusteella bentseenin breakthrough volume olisi 1,4 l ja tolueenin 8,0 l, olettaen, että kylmäloukussa on 20 mg Tenax TA. Suurin osa tutkituista BVOC-yhdisteistä on vähemmän haihtuvia kuin tolueeni, joten niiden btv:n voidaan olettaa olevan vielä suurempi. Käytetty Scientific Instrument Services -sivuston Tenax TA Breakthrough Volume -taulukkoita lähteenä. [10.]

4.6 Tyhjä-pakattu-hävikkikokeet

Tyhjä-pakattu-hävikkikokeiden tulosten perusteella voi todeta, että tyhjiin putkiin jäi jonkin verran jäämiä suuremmista yhdisteistä, kuten diterpeeneistä. Tuloksissa on kuitenkin suurta epävarmuutta. Seuraavassa kuvassa 39 on esitetty tyhjistä ja pakatuista putkista saadut takaisinsaannot yhdisteittäin.



Kuva 39. Tyhjistä ja pakatuista putkista saadut takaisinsaannot yhdisteittäin.

5 Yhteenveto ja loppupäätelmät

Työssä saatiin tietoa menetelmän soveltuvuudesta eri yhdisteille ja optimoitua menetelmää niiden mittaamiseksi. Menetelmä toimi parhaiten terpenoideilla, erityisesti monoterpeeneillä.

Online-menetelmässä termodesorpterissa oli näytteenkeräysten aikana tyhjä adsorbenttiputki kiinni, jonka läpi näytteet kulkeutuivat. Putkea ei kuitenkaan desorboitu ollenkaan keräysten aikana, sillä TD-GC-MS-laitteen ohjelmisto ei mahdollista tätä online-menetelmässä. Sen sijaan menetelmässä on vain kylmäloukun desorptio. Jos adsorbenttiputkeen jää keräyksen aikana näytteitä, ne eivät irtoa desorptiossa, koska putkea ei lämmitetä. Tällöin osa yhdisteistä siis katoaa putkeen. Tämä on varmasti osasyynä online-menetelmän huonoihin saantoihin. Toisaalta osa yhdisteistä katoaa myös laitteen sisäisiin linjoihin. Offline-menetelmässä sen sijaan desorboidaan sekä keräysputki että kylmäloukku, mikä varmasti selittää osaltaan offline-menetelmän paremmat saannot. Jos TD-GC-MS-laitteen ohjelmisto mahdollistaisi putkidesorption käytön myös online-menetelmässä, saantoja saataisiin varmasti parannettua, sillä tällöin adsorbenttiputkeen ei jäisi jäämiä yhdisteistä.

Breakthrough volume -kokeet eivät onnistuneet odotetulla tavalla. Vaikka tehtiin useita kokeita kahdella laitteella, kaikkien yhdisteiden tulokset eivät vastanneet odotettuja tuloksia. Syy tähän jäi epäselväksi, mutta jatkossa voisi harkita vaihtoehtoisia btv:n määrittäytystapoja.

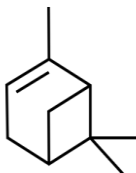
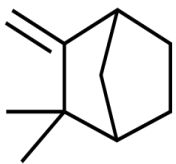
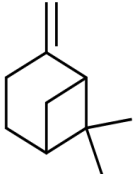
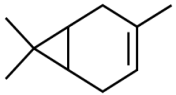
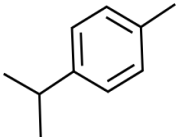
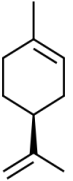
Jatkossa vastaavissa tutkimuksissa kannattaa käyttää silcosteel-adsorbenttiputkea, suhteellista ilmankosteutta RH%=30–40 ja virtausnopeutta 40–100 ml/min.

Lähteet

- 1 Helin, A.; Hakola, H. & Hellén, H.. 2020. Development of a thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of monoterpenoids, sesquiterpenoids and diterpenoids. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*. <<https://doi.org/10.5194/amt-2019-469>>
- 2 Helin, A.; Hakola, H. & Hellén, H.. 2020. Supplement of: Development of a thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of monoterpenoids, sesquiterpenoids and diterpenoids. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*. <<https://amt.copernicus.org/preprints/amt-2019-469/amt-2019-469-supplement.pdf>>
- 3 What is analytical thermal desorption? Verkkoaineisto. Markes International. <<https://www.markes.com/Resources/What-is-analytical-thermal-desorption.aspx>>. Luettu 10.10.2020.
- 4 What is thermal desorption? E-kirja. Markes International. <<https://www.markes.com/Resources/What-is-analytical-thermal-desorption.aspx>>.
- 5 Unity 2™ Operators' Manual. 2012. Version 1.5. Verkkodokumentti. Markes International. <http://www.ingenieria-analitica.com/downloads/dl/file/id/823/product/61/qui_1057_unity_2_operators_manual.pdf>.
- 6 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5. – 6. painos. Helsinki: Edita.
- 7 Ketola, Raimo; Kostianen, Risto; Kotiaho, Tapio & Vainiotalo, Pirjo (toim.). 2010. Massaspektrometrian perusteet. Helsinki: Hakapaino.
- 8 About us. Verkkoaineisto. National Physical Laboratory. <<https://www.npl.co.uk/about-us>>. Luettu 2.6.2020.
- 9 Arnts, Robert R.. 2010. Evaluation of adsorbent sampling tube materials and Tenax-TA for analysis of volatile biogenic organic compounds. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231010000117>>.
- 10 Tenax® TA Breakthrough Volume Data. Verkkoaineisto. Scientific Instrument Services. <<https://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>>. Luettu 29.11.2020.
- 11 Verkkoaineisto. ChemSpider. <<https://www.chemspider.com>>. Luettu 29.1.2020.

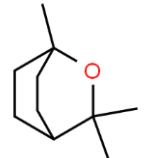
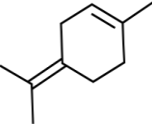

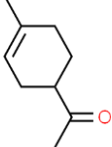

- 12 3-METHYLENE-5-ALPHA-ANDROSTANE (CRUDE). Verkkoaineisto. Sigma-Aldrich. <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/r189014?lang=fi®ion=FI>>. Luettu 29.1.2020.

Liite 1. Tutkittavat monoterpenoidit

Nimi	Molekyylikaava	Rakennekaava	Lisätiedot
α-pineeni	C ₁₀ H ₁₆		Monoterpeeni
Kamfeeni	C ₁₀ H ₁₆		Monoterpeeni
β-pineeni	C ₁₀ H ₁₆		Monoterpeeni
Kareeni	C ₁₀ H ₁₆		Monoterpeeni
Symeeni	C ₁₀ H ₁₄		Monoterpeeni
Limoneeni	C ₁₀ H ₁₆		Monoterpeeni


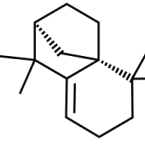
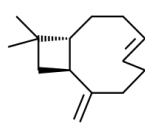
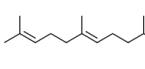
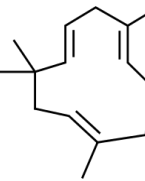
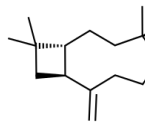
[9]

Liite 1. Tutkittavat monoterpenoidit

Nimi	Molekyylikaava	Rakennekaava	Lisätiedot
1,8-sineoli	$C_{10}H_{18}O$		Monoterpenoidi
Terpinoleeni	$C_{10}H_{16}$		Monoterpeeni
Linaloli	$C_{10}H_{18}O$		Monoterpenoidi
4-asetyyli-1-metyylisyklohekseeni	$C_9H_{14}O$		Monoterpeenien hapetustuote
Nopinoni	$C_9H_{14}O$		Monoterpeenien hapetustuote


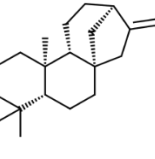
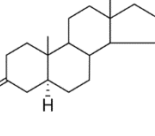
[9]

Liite 2. Tutkittavat seskviterpenoidit

Nimi	Molekyylikaava	Rakennekaava	Lisätiedot
Longisykleeni	$C_{15}H_{24}$		Seskviterpeeni
Isolongifoleeni	$C_{15}H_{24}$		Seskviterpeeni
Karyofylleeni	$C_{15}H_{24}$		Seskviterpeeni
β -farneseeni	$C_{15}H_{24}$		Seskviterpeeni
α -humuleeni	$C_{15}H_{24}$		Seskviterpeeni
Karyofylleenioksidi	$C_{15}H_{24}O$		Seskviterpenoidi

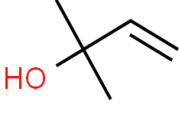
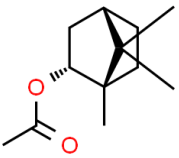

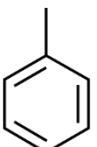
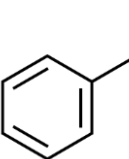
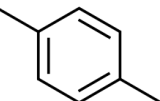
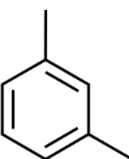
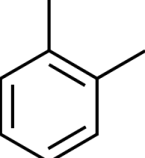
[9]

Liite 3. Tutkittavat diterpeenit

Nimi	Molekyylikaava	Rakennekaava	Lisätiedot
Sembreeni	$C_{20}H_{32}$		Diterpeeni
Ent-kaureeni	$C_{20}H_{32}$		Diterpeeni
3-metyyleeni-5-alfa-androstaani	$C_{20}H_{32}$		Diterpeeni

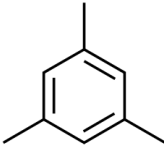
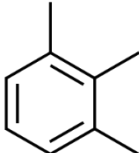
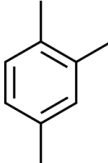
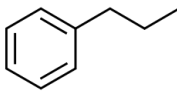
[9, 10]

Liite 4. Muut tutkittavat yhdisteet

Nimi	Molekyylikaava	Rakennekaava	Lisätiedot
2-metyyli-3-buteeni-2-oli	$C_5H_{10}O$		Kasvillisuudesta terpeenien mukana tuleva yhdiste
Bornyliasettaatti	$C_{12}H_{20}O_2$		Kasvillisuudesta terpeenien mukana tuleva yhdiste
Bentseeni	C_6H_6		Antropogeeninen yhdiste
Tolueeni	C_7H_8		Antropogeeninen yhdiste
Etyylibentseeni	C_8H_{10}		Antropogeeninen yhdiste
p-ksyleeni	C_8H_{10}		Antropogeeninen yhdiste
m-ksyleeni	C_8H_{10}		Antropogeeninen yhdiste
o-ksyleeni	C_8H_{10}		Antropogeeninen yhdiste

[9]

Liite 4. Muut tutkittavat yhdisteet

Nimi	Molekyylikaava	Rakennekaava	Lisätiedot
Mesityleeni (1,3,5-trimetyylibentseeni)	C_9H_{12}		Antropogeeninen yhdiste
Hemimellitteeni (1,2,3-trimetyylibentseeni)	C_9H_{12}		Antropogeeninen yhdiste
Pseudokumeeni (1,2,4-trimetyylibentseeni)	C_9H_{12}		Antropogeeninen yhdiste
Propyylibentseeni	C_9H_{12}		Antropogeeninen yhdiste

[9]

**Liite 5. Tutkittavien yhdisteiden retentioajat, tunnistusionit ja kvantitointi-ionit
PE02**

Yhdiste	Retentioaika (min)	Tunnistusionit (m/z)	Kvantitointi-ioni (m/z)
2-Metyyli-3-Buteeni-2-oli	4,368	59	71
α -Pineeni	8,865	91	93
Kamfeeni	9,234	121	93
β -Pineeni	9,786	91	93
Kareeni	10,354	91	93
Symeeni	10,361	91	119
Limoneeni	10,753	93	68
1,8-Sineoli	10,845	108	154
Terpinoleeni	11,856	93	121
Linaloli	12,017	93	71
4-Asetyyli-1-Metyylisyklohekseeni	12,749	139	95
Nopinoni	13,007	95	83
Bornylasetaatti	15,592	93	95
Longisykleeni	17,384	119	94
Isolongifoleeni	17,707	175	161
Karyofylleeni	18,060	133	93
β -Farneseeni	18,259	63	69
α -Humuleeni	18,660	121	93
Karyofylleenioksidi	20,650	91	79
Sembreeni	25,231	272, 229	93
Ent-Kaureeni	26,968	272	257
3-Metyleeni-5-alfa-Androstaani	27,475	272	257
Bentseeni	4,767	52	78
Tolueeni	5,934	92	91

**Liite 6. Tutkittavien yhdisteiden retentioajat, tunnistusionit ja kvantitointi-ionit
PE03**

Yhdiste	Retentioaika (min)	Tunnistusionit (m/z)	Kvantitointi-ioni (m/z)
2-Metyyli-3-Buteeni-2-oli	7,565	59	71
α -Pineeni	19,960	91	93
Kamfeeni	20,800	121	93
β -Pineeni	22,030	91	93
Kareeni	23,173	91	93
p-Symeeni	23,715	134	119
Limoneeni	24,000	93	68
1,8-Sineoli	24,239	108	154
Terpinoleeni	26,221	93	121
Linaloli	26,344	93	71
4-Asetyyli-1-Metyylisyklohekseeni	27,821	93	95
Nopinoni	28,410	95	83
Bornylasetaatti	32,227	93	95
Longisykleeni	34,835	119	94
Isolongifoleeni	35,249	119	161
β -Farneseeni	35,425	161	69
Karyofylleeni	35,601	119	93
α -Humuleeni	36,273	121	93
Karyofylleenioksidi	38,642	91	79
Ent-Kaureeni	47,253	272	257
3-Metyleeni-5-alfa-Androstaani	47,305	272	257
Bentseeni	8,960	52	78
Tetrakloorimetaani	9,207	120	119
Tolueeni	12,690	93	91
Etylibentseeni	16,600	105	91
p/m-Ksyleeni	16,960	105	91
Styreeni	18,169	105	104
o-Ksyleeni	18,030	105	91
Propyylibentseeni	20,164	120	91
1,3,5-Trimetylibentseeni	21,270	120	105
1,2,4-Trimetylibentseeni	22,430	120	105
1,2,3-Trimetylibentseeni	23,720	120	105

Liite 7 Standardien pitoisuudet

Standardiliuosten pitoisuudet (µg/ml)						
Yhdiste	A	B	C	D	E	F
2-Metyyli-3-Buteeni-2-oli	0,05	0,25	1,26	2,52	5,04	10,08
α-Pineeni	0,06	0,29	1,47	2,94	5,88	11,76
Kamfeeni	0,06	0,30	1,52	3,04	6,08	12,16
β-Pineeni	0,06	0,31	1,56	3,11	6,22	12,44
Kareeni	0,07	0,36	1,79	3,58	7,16	14,32
Limoneeni	0,07	0,37	1,86	3,72	7,44	14,88
1,8-Sineoli	0,06	0,29	1,44	2,87	5,74	11,48
Terpinoleeni	0,07	0,35	1,73	3,45	6,90	13,80
p-Symeeni	0,05	0,26	1,32	2,64	5,28	10,56
Linaloli	0,04	0,22	1,10	2,20	4,40	8,80
4-Asetyyli-1-Metyylisyklohekseeni	0,05	0,25	1,25	2,50	5,00	10,00
Nopinoni	0,05	0,26	1,28	2,56	5,12	10,24
Bornylasetaatti	0,07	0,37	1,87	3,74	7,48	14,96
Karyofylleeni	0,06	0,29	1,45	2,90	5,80	11,60
Isolongifoleeni	0,05	0,26	1,30	2,60	5,20	10,40
Longisykleeni	0,05	0,24	1,19	2,38	4,76	9,52
α-Humuleeni	0,06	0,29	1,46	2,91	5,82	11,64
Bentseeni	0,06	0,29	1,45	2,89	5,78	11,56
Tolueneeni	0,06	0,31	1,54	3,07	6,14	12,28
Etyylibentseeni	0,05	0,25	1,25	2,49	4,98	9,96
m-Ksyleeni	0,06	0,28	1,41	2,81	5,62	11,24
Styreeni	0,06	0,29	1,47	2,93	5,86	11,72
o-Ksyleeni	0,05	0,27	1,36	2,72	5,44	10,88
Propyylibentseeni	0,05	0,27	1,34	2,67	5,34	10,68
3-Etyylitolueneeni	0,05	0,26	1,31	2,61	5,22	10,44
4-Etyylitolueneeni	0,05	0,27	1,35	2,69	5,38	10,76
1,3,5-Trimetyylibentseeni	0,06	0,28	1,40	2,79	5,58	11,16
2-Ethyltoluene	0,06	0,30	1,51	3,02	6,04	12,08
1,2,4-Trimetyylibentseeni	0,06	0,28	1,39	2,77	5,54	11,08
1,2,3-Trimetyylibentseeni	0,07	0,37	1,83	3,66	7,32	14,64
Hiilitetrakloridi	0,06	0,29	1,47	2,93	5,86	11,72
β-Farneseeni	0,06	0,29	1,44	2,87	5,74	11,48
Trans-3-Heksenoli	0,05	0,25	1,26	2,51	5,02	10,04
Karyofylleenioksidi	0,04	0,20	1,02	2,03	4,06	8,12
Sembreeni	0,07	0,35	1,75	3,50	7,00	14,00
Ent-Kaureeni	0,20	1,00	5,00	10,00	20,00	40,00
3-Metyleneeni-5-alfa-Androstaani	0,04	0,20	1,00	2,00	4,00	8,00

Liite 7 Standardien pitoisuudet

Putkistandardien pitoisuudet (ng/adsorbenttiputki)						
Yhdiste	A	B	C	D	E	F
2-Metyyli-3-Buteeni-2-oli	0,25	1,26	6,30	12,60	25,20	50,40
α-Pineeni	0,29	1,47	7,35	14,70	29,40	58,80
Kamfeeni	0,30	1,52	7,60	15,20	30,40	60,80
β-Pineeni	0,31	1,56	7,78	15,55	31,10	62,20
Kareeni	0,36	1,79	8,95	17,90	35,80	71,60
Limoneeni	0,37	1,86	9,30	18,60	37,20	74,40
1,8-Sineoli	0,29	1,44	7,18	14,35	28,70	57,40
Terpinoleeni	0,35	1,73	8,63	17,25	34,50	69,00
p-Symeeni	0,26	1,32	6,60	13,20	26,40	52,80
Linaloli	0,22	1,10	5,50	11,00	22,00	44,00
4-Asetyyli-1-Metyylisyklohekseeni	0,25	1,25	6,25	12,50	25,00	50,00
Nopinoni	0,26	1,28	6,40	12,80	25,60	51,20
Bornylasetaatti	0,37	1,87	9,35	18,70	37,40	74,80
Karyofylleeni	0,29	1,45	7,25	14,50	29,00	58,00
Isolongifoleeni	0,26	1,30	6,50	13,00	26,00	52,00
Longisykleeni	0,24	1,19	5,95	11,90	23,80	47,60
α-Humuleeni	0,29	1,46	7,28	14,55	29,10	58,20
Bentseeni	0,29	1,45	7,23	14,45	28,90	57,80
Tolueneeni	0,31	1,54	7,68	15,35	30,70	61,40
Etyylibentseeni	0,25	1,25	6,23	12,45	24,90	49,80
m-Ksyleeni	0,28	1,41	7,03	14,05	28,10	56,20
Styreeni	0,29	1,47	7,33	14,65	29,30	58,60
o-Ksyleeni	0,27	1,36	6,80	13,60	27,20	54,40
Propyylibentseeni	0,27	1,34	6,68	13,35	26,70	53,40
3-Etyylitolueeni	0,26	1,31	6,53	13,05	26,10	52,20
4-Etyylitolueeni	0,27	1,35	6,73	13,45	26,90	53,80
1,3,5-Trimetyylibentseeni	0,28	1,40	6,98	13,95	27,90	55,80
2-Ethyltoluene	0,30	1,51	7,55	15,10	30,20	60,40
1,2,4-Trimetyylibentseeni	0,28	1,39	6,93	13,85	27,70	55,40
1,2,3-Trimetyylibentseeni	0,37	1,83	9,15	18,30	36,60	73,20
Hiilitetrakloridi	0,29	1,47	7,33	14,65	29,30	58,60
β-Farneseeni	0,29	1,44	7,18	14,35	28,70	57,40
Trans-3-Heksenoli	0,25	1,26	6,28	12,55	25,10	50,20
Karyofylleenioksidi	0,20	1,02	5,08	10,15	20,30	40,60
Sembreeni	0,35	1,75	8,75	17,50	35,00	70,00
Ent-Kaureeni	1,00	5,00	25,00	50,00	100,00	200,00
3-Metyyleeni-5-alfa-Androstaani	0,20	1,00	5,00	10,00	20,00	40,00

Liite 8. TD-GC-MS-parametrit PE02

Laite/Parametri	TD-GC-MS 1 (PE02)
Termodesorpteri	TurboMatrix 350 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Kylmäloukku	Tenax TA / Carboxpack B (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Esipuhdistuksen kesto (sorbenttiputken puhdistus)	1 min (heliumin virtausnopeus 50 ml / min)
Ensisijainen desorptio (sorbenttiputken desorptio)	5 minuuttia 300 °C:ssa (desorptiovirtausnopeus 50 ml / min, ei split-virtausta)
Toissijainen desorptio (kylmäloukun desorptio)	Alkulämpötila 20 °C, lämmitetään 300 °C:een 1 minuutiksi. (desorptiovirtausnopeus 10 ml / min, outlet split)
Lämmitetyn venttiilin lämpötila	220 °C
Lämmitetty siirtolinja (TD:n ja GC:n välillä)	deaktivoitu sulautettu silika (ca. 1 m x 0,25 (i.d.), Agilent Technologies, Palo Alto, USA) lämmitetty 200 °C:een
Kaasukromatografi	Clarus 680 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Kolonne	Elite-5 MS (60 m x 0,25 mm (i.d.), 0,25 µm stationääri-faasin paksuus, PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Lämpötilaohjelma	60 °C (2 min) → 270 °C:een 8 °C / min:ssa → 270 °C (2 min)
Virtausnopeus	1 ml / min (jatkuvan virtauksen tilassa)
Kantajakaasu	Helium (≥99,9996 %, AGA, Espoo, Suomi)
Litännän lämpötila	220 °C
Massaspektrometri	Clarus SQ 8 T (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Massa-analysointori	Kvadrupoli
Ionilähteen lämpötila	150 °C
Elektroni-ionisaatio	70 eV
Pyyhkäisyalue	m/z 50-350

Liite 9. TD-GC-MS-parametrit PE03

Laite/Parametri	TD-GC-MS 2 (PE03)
Termodesorpteri	TurboMatrix 350 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Kylmäloukku	Tenax TA (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Esipuhdistuksen kesto (sorbenttiputken puhdistus)	1 min (heliumin virtausnopeus 50 ml / min)
Ensisijainen desorptio (sorbenttiputken desorptio)	5 minuuttia 300 °C:ssa (desorptiovirtausnopeus 50 ml / min, ei split-virtausta)
Toissijainen desorptio (kylmäloukun desorptio)	Alkulämpötila 20 °C, lämmitetään 300 °C:een 1 minuutiksi. (desorptiovirtausnopeus 10 ml / min, outlet split)
Lämmitetyn venttiilin lämpötila	220 °C
Lämmitetty siirtolinja (TD:n ja GC:n välillä)	deaktivoitu sulautettu silika (ca. 1 m x 0,25 (i.d.), Agilent Technologies, Palo Alto, USA) lämmitetty 200 °C:een
Kaasukromatografi	Clarus 690 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Kolonni	Elite-5 MS (60 m x 0,25 mm (i.d.), 1 µm stationäärifaasin paksuus, PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Lämpötilaohjelma	50 °C (0 min) → 150 °C:een 4 °C / min:ssa → 150 °C (0 min) → 280 °C:een 8 °C / min:ssa → 280 °C (8,75 min)
Virtausnopeus	1 ml / min (jatkuvan virtauksen tilassa)
Kantajakaasu	Helium (≥99,9996 %, AGA, Espoo, Suomi)
Litännän lämpötila	220 °C
Massaspektrometri	Clarus SQ 8 C (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)
Massa-analysaattori	Kvadrupoli
Ionilähteen lämpötila	150 °C
Elektroni-ionisaatio	70 eV
Pyyhkäisyalue	m/z 50-300