

Sami Rask

Pelkistyneiden rikkiyhdisteiden määrittäminen ilmanäytteestä

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Laboratorioanalyttikko (AMK)
Laboratorioalan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
20.11.2015

Tekijä	Sami Rask
Otsikko	Pelkistyneiden rikkiyhdisteiden määrittäminen ilmanäytteestä
Sivumäärä	40 sivua + 6 liitettä
Aika	20.11.2015
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaajat	Tiimipäällikkö Tapani Tuomi, Työterveyslaitos Kemisti Jaakko Heikkilä, Työterveyslaitos Lehtori Mia Ruismäki, Metropolia Ammattikorkeakoulu
<p>Tämä opinnäytetyö toteutettiin Työterveyslaitoksella työympäristön kehittäminen -osaamiskeskuksen kemian laboratorio -tiimissä. Työn ensisijaisena tavoitteena oli kehittää analyysisovellus työympäristön pelkistyneille rikkiyhdisteille TD-GC-MS-laitteistolle. Tutkittavat yhdisteet olivat dimetyylisulfidi (DMS), dimetyylidisulfidi (DMDS), metyyliimerkaptani (CH_3SH) sekä rikkivety (H_2S). Lisäksi vertailtiin MS- ja FID-detektorien soveltuvuutta rikkiyhdisteiden analysoimiseen ja perehdyttiin rikkiyhdisteiden terveysvaikutuksiin.</p> <p>Työn kirjallisuusosiossa on esitetty rikkiyhdisteiden analytiikassa yleisimmin käytettyjä sovelluksia sekä taustoitettu kromatografian ja käytetyn analyysilaitteiston toimintaperiaatteita.</p> <p>Kokeellisessa osiossa on käsitelty analyysimenetelmän kehitys vaihe vaiheelta sekä menetelmän kehitykseen liittyviä parametreja. Menetelmä kehitettiin käytännön ongelmista johtuen HS-GC-MS-laitteelle – näiden tulosten ja tietojen pohjalta menetelmä voidaan siirtää ja validoida tulevaisuudessa TD-GC-MS-laitesovellukseksi, joka soveltuisi HS-tekniikkaa paremmin kaasumaisten kenttänäytteiden analysoimiseen.</p> <p>Metyyliimerkaptanille toteamisrajaksi saatiin 0,7 µg/l ja määrittämisrajaksi 2 µg/l. Dimetyylisulfidin toteamisrajaksi saatiin 0,6 µg/l ja määrittämisrajaksi 2 µg/l. Dimetyylidisulfidin toteamisrajaksi saatiin 0,5 µg/l ja määrittämisrajaksi 2 µg/l.</p> <p>Rikkivetyä ei todennäköisesti saada massadetektorilla analysoitua, sillä rikkivedyn havaitsemista häiritsevät ilmakehän happi sekä taustassa esiintyvä m/z-suhteen 34 ioni. Rikkivedyn analysoiminen onnistuisi todennäköisesti paremmin rikkispesifisellä detektorilla, kuten SCD:lla.</p>	
Avainsanat	GC-MS, rikkiyhdiste, menetelmän kehitys

Author	Sami Rask
Title	Analysis of degraded sulfur compounds in air samples using GC-MS
Number of Pages	40 pages + 6 appendices
Date	20 November 2015
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	<p>Team leader Tapani Tuomi, Finnish Institution of Occupational Health</p> <p>Chemist Jaakko Heikkilä, Finnish Institution of Occupational Health</p> <p>Lecturer Mia Ruismäki, Metropolia University of Applied Sciences</p>
<p>This thesis was done as part of the Chemical Laboratory Team in the Department of Working Environment Development at the Finnish Institute of Occupational Health. The main purpose of this thesis was to develop an analysis application to analyze degraded sulfur compounds in indoor air samples using TD-GC-MS. The compounds of interest were dimethyl disulfide (DMDS), dimethyl sulfide (DMS), methyl mercaptan (CH₃SH) and hydro-gen sulfide (H₂S). Another goal was to compare the suitability of FID and MS detectors for the analysis of degraded sulfur compounds. In addition, the health effects of degraded sulfur compounds were studied as part of the theoretical background section. Also some analysis applications used in the analysis of sulfur compounds world-wide are shown in this section.</p> <p>In the experimental section, the development of the analysis application is described and the parameters used when studying the suitability of the developed application are explained. Due to practical problems, the method was developed for the HS-GC-MS instead of TD-GC-MS with the intention of transferring it over to the TD-GC-MS later on.</p> <p>The results for mercaptan were found to be the most linear of the three compounds studied. The LOD for methyl mercaptan was 0,7 µg/l and the LOQ was 2 µg/l. For Dimethyl sulfide, the LOQ was 0,6 µg/l and the LOQ was 2 µg/l. For dimethyl disulfide, the LOD was 0,5 µg/l and the LOQ was 2 µg/l.</p> <p>Hydrogen sulfide could not, most likely, be analyzed with the developed application using the MS detector due to the interference of oxygen and the presence of the m/z 34 ion in the sample background. Successful analysis of hydrogen sulfide would require the use of a sulphur specific detector such as the SCD (Sulfur Chemiluminescence Detector).</p>	
Keywords	GC-MS, sulfur compound, method development

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Haihtuvien rikkiyhdisteiden terveysvaikutukset ja analyysisovellukset	2
2.1	Rikkivety	2
2.2	Metyylimerkaptaani	3
2.3	Dimetyylisulfidi	3
2.4	Dimetyylidisulfidi	3
2.5	Työperäinen altistuminen pelkistyneille rikkiyhdisteille	4
2.6	Työperäisen altistumisen seuranta Suomessa	5
2.7	Rikkiyhdisteiden analytiikassa käytettyjä sovelluksia	5
2.7.1	Suoraan osoittava menetelmä	6
2.7.2	GC-PID-sovellus	6
2.7.3	Titrimetriset menetelmät	7
2.7.4	Rikkiyhdisteiden määrittäminen maakaasusta (GC-DP-SCD)	8
2.7.5	Rikkiyhdisteiden määrittäminen polttoainenäytteessä – Agilent (GC-SCD)	9
3	Työssä käytetyt laitetekniikat	12
3.1	Termodesorptio	12
3.2	<i>Headspace</i>	12
3.3	Kaasukromatografia	15
3.4	Massaspektrometria	16
4	Analyysimenetelmän kehitys	23
4.1	Rikkiyhdisteiden analysointi <i>headspacella</i>	24
4.1.1	Kaasumaisten näytteiden valmistus	24
4.1.2	SCAN-menetelmän luonti	24
4.1.3	Nestemäisten näytteiden ja uusien kaasunäytteiden valmistus	26
4.2	Standardiliuosten valmistus	29
4.3	Analyysimenetelmän kehitys – yhteenveto	31
5	Analyysimenetelmän soveltuvuus	32
5.1	Lineaarisuus	32

5.2	Toteamisraja	33
5.3	Määrittäysraja	33
6	Tulokset	33
6.1	Lineaarisuus	33
6.2	Toteamis- ja määrittäysraja	35
7	Tulosten tarkastelu	35
7.1	Lineaarisuus	35
7.1.1	Metyylimerkaptaani	36
7.1.2	Dimetyylisulfidi	36
7.1.3	Dimetyylidisulfidi	36
7.2	Toteamis- ja määrittäysraja	37
7.3	Saantokokeet	38
8	Yhteenveto	39
	Lähteet	41
Liite 1	Metyylimerkaptaanin kalibrintisuorat	
Liite 2	Dimetyylisulfidin kalibrintisuorat	
Liite 3	Dimetyylidisulfidin kalibrintisuorat	
Liite 4	Metyylimerkaptaanin residuaalikuvaajat	
Liite 5	Dimetyylisulfidin residuaalikuvaajat	
Liite 6	Dimetyylidisulfidin residuaalikuvaajat	

Lyhenteet

CH ₃ SH	Metyylimerkaptaani, metaanitioli (<i>methyl mercaptan, methanethiol</i>)
DMDS	Dimetyylidisulfidi (<i>dimethyl disulfide</i>)
DMS	Dimetyylisulfidi (<i>dimethyl sulfide</i>)
DP-SCD	Kaksoisplasma-rikki-kemiluminesenssidetektor (<i>Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector</i>)
GC-MS	Kaasukromatografi-massaspektrometri (<i>Gas Chromatograph-Mass Spectrometer</i>)
HTP	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus (<i>Known hazardous concentration</i>)
LOD	Toteamisraja (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Määrittäysraja (<i>Limit of Quantification</i>)
m/z	Massa-varaussuhde (<i>Mass/charge ratio</i>)
PID	Fotoionisaatiodetektor (<i>Photoionization Detector</i>)
ppmv	Miljoonasosaa tilavuusyksikköä kohden (<i>Parts Per Million in Volume</i>)
TD	Termodesorptio (<i>Thermal desorption</i>)

1 Johdanto

Työterveyslaitos tutkii työperäistä altistumista pelkistyneille rikkiyhdisteille. Usein rikkiyhdisteet haisevat jo erittäin pieninä pitoisuuksina. Krooninen altistus voi aiheuttaa oireita pitkällä aikavälillä, joten tarkemman analyysimenetelmän kehittäminen rikkivedyn, metyylimerkaptaanin, dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin analysoimiseksi ilmasta pienillekin pitoisuuksille on tarpeen. Rikkiyhdisteiden terveysvaikutuksia on esitetty tarkemmin kappaleessa 2. Rikkivedylle ja metyylimerkaptaanille on asetettu 8 tunnin ja 15 minuutin altistumiselle HTP-arvot (haitalliseksi tunnettu pitoisuus). Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää analyysimenetelmä, jolla päästäisiin toteamis- ja määritysrajoissa vähintään sadasosaan HTP-pitoisuudesta.

Tämä opinnäytetyö tehtiin Työterveyslaitoksen työympäristön kehittämissyksikössä kemiallisen analytiikan osastolla. Työn tavoitteena oli kehittää tehokkaampi analyysimenetelmä TD-GC-MS-laitteelle pelkistyneen rikkivedyn, dimetyylisulfidin, dimetyylidisulfidin ja metyylimerkaptaanin analysoimiseksi sisäilmasta nykyisin käytössä ollevan GC-PID-menetelmän tilalle. Menetelmän ongelmia olivat epätasainen pohjaviiva ja huono tarkkuus. Tästä johtuen saadut mittaustulokset ovat parhaillaankin vain suuntaa antavia.

Pelkistyneitä rikkiyhdisteitä analysoitiin aluksi käyttäen *headspace*-menetelmää, jonka perusteella kehitetty menetelmä oli tarkoitus siirtää termodesorptiosovellukseksi. HS-GC-MS-mittausten tarkoituksena oli siis luoda pohja rikkiyhdisteiden kromatografiselle sovellukselle, kunnes termodesorptiolaitteisto saataisiin käyttökuuntoon. Lopuksi kehitetty menetelmä siirrettäisiin GC-MS-laitteelle ja kehitettäisiin olemassaolevalle menetelmälle termodesorptiosovellus kaasumaisten kenttänäytteiden analysoimiseksi. Kaasumaisten näytteiden analysointi ei ollut *headspace*-tekniikalla käytännöllistä, sillä tutkittavat yhdisteet ehtivät karata vialista ennen kuin korkki saatiin kiinni. Tästä syystä kromatografinen sovellus kehitettiin *headspace*-tekniikalla nestemäisistä, itse valmistetuista kalibrointinäytteistä. Lisäksi selvitettiin kunkin tutkittavan yhdisteen lineaarista aluetta sekä toteamis- ja määritysraja. Termodesorptiolaitteelle kehitettiin ajo-ohjelma, mutta sen toimivuutta ei käytännön syistä voitu kokeilla.

2 Haihtuvien rikkiyhdisteiden terveysvaikutukset ja analyysisovellukset

Tässä osiossa kerrotaan pelkistyneiden rikkiyhdisteiden ominaisuuksista sekä terveysvaikutuksista. Lisäksi esitetään joitakin rikkiyhdisteiden analytiikassa käytettyjä sovelluksia erilaisissa näytematriiseissa.

Haihtuvilla rikkiyhdisteillä tarkoitetaan tässä opinnäytetyössä pelkistyneitä rikkiyhdisteitä: rikkivetyä (H_2S), metyylimerkaptania (CH_3SH), dimetyylisulfidia (CH_3SCH_3) ja dimetyylidisulfidia ($\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$). Pelkistyneet rikkiyhdisteet haisevat pahalle jo erittäin pieninä pitoisuuksina ja ne aiheuttavat terveyshaittoja pitkäaikaisessa altistuksessa jo pieninäkin pitoisuuksina.

2.1 Rikkivety

Rikkivety on väritön, huoneenlämmössä kaasumainen yhdiste. Se on vaarallinen soluhengitysmyrkky ja ärsyttää limakalvoja ja hengitysteitä jo pieninä pitoisuuksina. Ärsytys kohdistuu erityisesti silmiin aiheuttaen side- ja sarveiskalvon punoitusta ja tulehdusta. Silmän ärsytysoireet ilmenevät 14 - 28 mg/m^3 :n pitoisuuksissa, ja polttavaa kipua, kyynelvuotoa sekä näön sumenemista ilmenee pitoisuuden ylittäessä 70 - 149 mg/m^3 . Altistumisen jatkuessa ilmenee vetistä vuotoa nenästä, yskää, käheyttä ja hengenahdistuksen tunnetta. Hajuaisti lamaantuu 140 - 210 mg/m^3 :n pitoisuudessa, jolloin äkillisen myrkytyksen vaara kasvaa. Altistuminen 700 mg/m^3 :n pitoisuudelle aiheuttaa vakavia hermostollisia oireita ja tajuttomuutta jo viidessä minuutissa. Hengityksen lamaantuminen ja kuolema saattaa seurata jo puolessa tunnissa. Yli 1400 mg/m^3 :n pitoisuus aiheuttaa välittömän tajuttomuuden ja kuoleman. [1, s. 189 - 190.]

Rikkivedyn krooniset terveysvaikutukset ovat kiistanalaisia. Pitkäaikaisesti altistuneilla työntekijöillä on todettu limakalvojen ärsytysoireiden lisäksi tarkoin määrittelemättömiä oireita, kuten väsymystä, päänsärkyä, huimausta ja ärtyneisyyttä. Henkilö, jolle on pitkäaikaisen rikkivetyaltistuksen seurauksena kehittynyt kaasusilmä eli krooninen silmän sidekalvontulehdus saattaa oireilla jo alle 2 mg/m^3 :n pitoisuuksissa. [1, s. 190.]

2.2 Metyylimerkaptaanin

Metyylimerkaptaanin on huoneenlämmössä kaasuna. Sen terveyteen kohdistuvat haittavaikutukset ovat pitkälti samanlaiset kuin rikkivedyn, joskin metyylimerkaptaanin myrkyllisyys on huomattavasti pienempi. Metyylimerkaptaanin ärsyttää limakalvoja, silmiä ja hengitysteitä. Altistumisesta voi seurata keskushermostollisia vaikutuksia, jotka johtavat hengityksen lamaantumiseen. Suurille pitoisuuksille altistuminen voi johtaa tajuttomuuteen ja kuolemaan. Metyylimerkaptaanin vaikutukset voivat ilmetä viivästyneinä. [1, s. 191.]

2.3 Dimetyylisulfidi

Dimetyylisulfidia esiintyy elimistössä luonnostaan aineenvaihduntatuotteena. Sen myrkyllisyys ihmiselle on huomattavasti pienempi kuin rikkivedyn ja metyylimerkaptaanin. Dimetyylisulfidi voi aiheuttaa suurina pitoisuuksina silmä-ärsytystä, hemolyyttistä anemiaa ja allergista ihottumaa. Dimetyylisulfidin ei ole todettu aiheuttavan merkittäviä terveyshaittoja. [1, s. 191.]

2.4 Dimetyylidisulfidi

Dimetyylidisulfidi on normaaliolosuhteissa vaaleankeltainen neste, jolla on voimakas ja epämiellyttävä haju. Dimetyylidisulfidi on herkästi syttyvä sekä nesteenä että höyrynä. Sitä käytetään petrokemianteollisuudessa öljynjalostukseen sekä vähärikkisten polttoaineiden valmistukseen. Dimetyylidisulfidia käytetään myös kemianteollisuudessa liuottimena sekä korroosionestoaineena. [5.]

Dimetyylidisulfidin hengittäminen saattaa ärsyttää hengitysteitä ja aiheuttaa tulehdusreaktion tai nesteen kertymisen keuhkoihin. Dimetyylidisulfidi saattaa myös aiheuttaa ärsytystä silmissä tai nieltynä. Yhdisteelle altistumisella ei kuitenkaan todennäköisesti ole ihmiselle haitallisia vaikutuksia yleisesti esiintyvillä pitoisuuksilla. [6.]

2.5 Työperäinen altistuminen pelkistyneille rikkiyhdisteille

Työperäinen pelkistyneille rikkiyhdisteille altistuminen koskee erityisesti metsäteollisuuden ja raakaöljyn jalostuksen parissa työskenteleviä tehdastyöntekijöitä. Metsäteollisuuden rikkipäästöistä noin puolet on pelkistyneitä rikkiyhdisteitä [7, s. 127; 1, s. 191]. Rikkivedylle altistumista tapahtuu eniten selluloosan valmistuksen yhteydessä. Rikkivetyä voi esiintyä koko tehdasalueella, mutta suurimpia riskikohteita ovat keittämö, mustalipeän haihuttamo, kaustistamo, hajukaasujen käsittelylaitos ja jätevesien puhdistuslaitos.

Rikkiyhdisteet saattavat myös levitä viemäreitä ja kanaaleja pitkin laajoille alueille. Sulfaattiselluloosan keitossa syntyvät haihtuvat rikkiyhdisteet ovat pääosin rikkivetyä, metyyliimerkaptania, dimetyylisulfidia ja dimetyylidisulfidia. Raakaöljyn jalostuksessa pelkistyneille rikkiyhdisteille voi altistua kaikissa prosessivaiheissa, samoin myös öljyn kuormaamisessa säiliöautoihin jalostamalla. [7, s. 127-129.]

Bakteerit voivat muodostaa rikkivetyä jätevesilaitosten ja liettelantaloiden massasäiliöissä olosuhteiden (pH, lämpötila, anaerobisuus) ollessa sopivat ja lietteen sisältäessä orgaanista ainetta sekä rikkiä, yleensä sulfaattimuodossa. [1, s. 192.] Tässä työssä tutkittavien haihtuvien rikkiyhdisteiden HTP-arvoja on esitetty taulukossa 1. Taulukossa on mainittu vain rikkivety ja metyyliimerkaptani, sillä dimetyylisulfidille ja dimetyylidisulfidille ei ole määritetty HTP-arvoja. [1; 4]. HTP-arvo voidaan muuntaa ppm-pitoisuudeksi käyttäen kaavaa 1.

Taulukko 1. Haihtuvien rikkiyhdisteiden HTP-arvoja [2, s. 35; 2, s. 41].

Yhdiste	HTP _{8h}	HTP _{15min}
Rikkivety	7 mg/m ³ (5 ppm)	14 mg/m ³ (10 ppm)
Metyyliimerkaptani	1 mg/m ³ (0,5 ppm)	3 mg/m ³ (1,5 ppm)

$$(1) \quad \frac{\text{Massapitoisuus}}{\text{mg/m}^3} = \frac{\text{Molekyyli massa (g/mol)}}{24,1} * \frac{\text{Tilavuusosuus}}{\text{ppm}} \quad [2, \text{s. } 50.]$$

Tilavuusosuuksia (ppm) HTP-arvoiksi (massapitoisuus, mg/m³) muunnettaessa käytetään paineena yhtä ilmakehää (101,3 kPa) ja lämpötilana 20 °C. Näissä

olosuhteissa useimpien kaasujen moolitilavuus on riittävällä tarkkuudella 24,1 litraa. [2, s. 50.]

Suomessa ei ole asetettu yhdyskuntailman yksittäisille hajurikkiyhdisteille ohjearvoja, mutta ympäristöministeriön työryhmä on vuonna 1993 ehdottanut hajurikkiyhdisteiden kokonaispitoisuuden ohjearvoksi 20 mg/m³ vuorokauden keskiarvona. [1, s. 193.]

2.6 Työperäisen altistumisen seuranta Suomessa

Rikkivedyn osalta altistumista on seurattu sekä suoraan osoittavalla menetelmällä että toimittamalla kenttänäyte mitattavaksi Työterveyslaitokselle GC-PID-laitteistolla. Myös metyylimerkaptaanin, dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin pitoisuuksia kenttänäytteissä on mitattu GC-PID-laitteistolla. GC-PID-sovellusta sekä muita rikkiyhdisteiden analytiikassa käytettyjä sovelluksia on kuvattu tarkemmin kappaleessa 2.7.

2.7 Rikkiyhdisteiden analytiikassa käytettyjä sovelluksia

Tässä osiossa on esitetty joitakin Suomessa ja maailmalla rikkiyhdisteiden analytiikassa käytettyjä sovelluksia.

Valtaosa rikkiyhdisteiden analytiikasta maailmanlaajuisesti keskittyy öljynjalostusprosesseihin, paperimassan tuotantoon tai maakaasun poraamisesta aiheutuviin päästöihin.

Kaasumaiset rikkiyhdisteet asettavat haasteita niin näytteenoton kuin analysoinninkin kannalta niiden poolisuuden ja reaktiivisuuden vuoksi. Lisäksi rikkiyhdisteet esiintyvät usein jäämätason pitoisuuksina, joten analyysilaitteistolta vaaditaan erityistä herkkyyttä. Usein rikkiyhdisteiden analysoiminen vaatii erityiskäsiteltyjä välineitä – esimerkiksi näytteet tulee säilyttää inerteissä säilytysastioissa ja analyysilaitteiston osien tulee olla inerttejä koko näytteen kulkeman matkan osalta. Näytteenkäsittelyssä tulee käyttää vain inerttejä ja huolellisesti käsiteltyjä välineitä luotettavien analyysitulosten saamiseksi. Esimerkiksi Sulfinert-pinnoitetut materiaalit ovat tarkoitettu nimenomaan rikkiyhdisteiden analysointiin. [17.]

2.7.1 Suoraan osoittava menetelmä

Suoraan osoittavilla laitteistoilla tulos saadaan välittömästi mittaustilanteessa ja ne soveltuvatkin hyvin altistumismittauksiin, joissa tuloksia verrataan työpaikan ilmalle asetettuihin raja-arvoihin. Suoraan osoittavalla menetelmällä saadaan myös selville pitoisuushuiput ja -vaihtelut sekä keskiarvopitoisuudet. Lisäksi mittaukset voidaan helposti toistaa tarvittaessa, eikä keräävien menetelmien näytteiden säilyvyyteen liittyvistä ongelmista tarvitse huolehtia. [1, s. 318 - 319.]

Rikkiyhdisteiden pitoisuuksia voidaan mitata suoraan esimerkiksi sähkökemiallisella kennomittarilla. Laitteen toiminta perustuu kemialliseen reaktioon, jonka perusteella tutkittavan aineen pitoisuus ilmoitetaan. Tutkittava kaasu tulee mittauskennolle diffundoitumalla tai pumpun avulla. Kaasu kulkeutuu puoliläpäisevän kalvon läpi reaktioliuokseen, jossa se tavallisimmin hapettuu tai pelkistyy. Pitoisuuden ilmaisu voi perustua johtokyvyn muutokseen, kolorimetriaan, potentiometriaan tai muodostuneen virranmuutoksen mittaamiseen. Tietyllä pitoisuusalueella nämä ovat verrannollisia kaasun pitoisuuteen ilmassa. Mittausalue on pyritty säätämään siten, että se kattaa vähintään pitoisuusalueen 0,1 - 0,2 kertaa mitattavan aineen raja-arvon. Sähkökemiallisilla kennomittareilla voidaan mitata useita epäorgaanisia kaasuja, kuten ammoniakkia, rikkivietyä, syaanivetyä, happea, hiilimonoksidia, hiilidioksidia, typenoksideja, rikkidioksidia sekä klooria. [1, s. 322.]

Suoraan osoittavalla mittausmenetelmällä laitteen mittausalueen on katettava vähintään pitoisuudet, jotka ovat 0,1 - 2 kertaa asetettu raja-arvo pitkäaikaismittauksissa ja 0,5-2 kertaa raja-arvo lyhytaikaismittauksissa [19]. Suoraan osoittavalla mittausmenetelmällä mitataan siis pitoisuuksia HTP-alueella.

2.7.2 GC-PID-sovellus

GC-PID-laite on epäspesifinen yleismittari, jota käytetään pääasiassa hiilivetyjen kokonaispitoisuuden mittaamiseen. Mittaus perustuu aineiden ionisoimiseen ultraviolettivalolla. Säteilyn energian ollessa suurempi kuin ilmassa olevan aineen ionisaatiopotentiaali, aine ionisoituu ja muodostunut virta on verrannollinen aineen pitoisuuteen. [1, s. 323.]

Työterveyslaitoksella GC-PID-laitetta käytettiin rikkiyhdisteiden analysoimiseen kaasumaisista näytteistä. Näytteet otettiin kentällä kaasunäytepusseihin, jotka liitettiin suoraan kromatografiin ja mittaustulokset saatiin suhteellisen nopeasti. Mittaus kestää joitakin minuutteja ja asiakas voi saada analyysivastauksen parhaimmillaan jo saman päivän aikana. Kalibroitinäytteinä käytettiin kaasupusseihin tunnettuun tilavuuteen ja pitoisuuteen valmistettavia standardinäytteitä. Menetelmällä analysoitiin rikkivetyä, metyylimerkaptania, dimetyylisulfidia ja dimetyylidisulfidia. Menetelmä ei ole käytetystä laitteesta ja näytteiden lyhyestä säilyvyysajasta (enintään 48 tuntia) johtuen kovin tarkka.

2.7.3 Titrimetriset menetelmät

Yhdysvalloissa EPA (*Environment Protection Agency*) käyttää kahta menetelmää (EPA method 16A ja 16C) pelkistyneen kokonaisrikin määrittämiseksi. Molemmissa menetelmissä kaikki rikkiyhdisteet hapetetaan lämmön avulla rikkidioksidiksi (SO_2), jonka pitoisuus lasketaan ja tuloksena saadaan pelkistyneen kokonaisrikin määrä. Ennen hapetusta näytematriisissa luonnostaan oleva rikkidioksidi poistetaan sitraattipuskuriliuoksella. Näytteet kerätään kaasupusseihin. Menetelmät on kehitetty kiinteistä päästölähteistä otettavien näytteiden analysoimiseksi. Tässä tapauksessa kiinteiksi päästölähteiksi luetaan soodakattilat ja polttouunit paperiteollisuudessa sekä malminerotussäiliöt kaivostoiminnassa. [13, s. 1.]

Menetelmä 16A on sovellus, jossa kuumentamalla rikkidioksidiksi hapetetut rikkiyhdisteet kerätään vetyperoksiin sulfaattina ja analysoidaan EPA Method 6:n mukaisesti käyttäen barium-thorin-titrausta. Kokonaisrikipitoisuus koostuu dimetyylidisulfidista, dimetyylidisulfidista, rikkivedystä, metyylimerkaptaanista, karbonyylisulfidista sekä hiilidisulfidista ilmoitettuna rikkidioksidina [13, s. 2]. Menetelmällä ei siis analysoida yksittäisten rikkiyhdisteiden pitoisuuksia.

Menetelmän määräysraja on 0,1 ppmv SO_2 käyttäen virtausnopeutta 2 l/min kolmen tunnin näytteenottoajalla. Tunnin näytteenottoajalla ja 2 l/min virtausnopeudella päästään määräysrajaan 0,3 ppmv SO_2 . Pitoisuuksien suhteellinen keskihajonta menetelmällä 16A on 2,0 % tunnin näytteenottoajalla ja 2,6 % kolmen tunnin näytteenottoajalla. [13, s. 9.]

Menetelmä 16C yhdistää pienin muutoksin menetelmässä 16A käytetyn näytteenkäsittelyn ja menetelmässä 6C käytetyn analyysitekniikan, jossa pelkistynyt kokonaisrikki analysoidaan jatkuvatoimisella mittauksella rikkidioksidianalysaattorilla. Menetelmällä 16C saadaan määritettyä kokonaisrikkipitoisuus, joka sisältää dimetyylidisulfidin, dimetyylisulfidin, rikkivedyn ja metyylimerkaptaanin ilmoitettuna rikkidioksidina. [14, s. 1 - 2.]

2.7.4 Rikkiyhdisteiden määrittäminen maakaasusta (GC-DP-SCD)

Agilent on kehittänyt analyysisovelluksen rikkiyhdisteille maakaasunäytteistä. Menetelmä on kaasukromatografiasovellus, jossa on käytetty DP-SCD-detektoria ”*dual plasma sulfur chemiluminescence detector*”. Menetelmän parametrit on esitetty taulukossa 2. Rikkistandardeina menetelmässä käytetään kaupallista seosta, joka sisältää taulukossa 3 esitetyt rikkiyhdisteet heliumiin sekoitettuna. Standardin pitoisuus on 1 ppmv. Menetelmällä päästään ppb-tason toteamisrajaan. [15.]

Taulukko 2. GC-DP-SCD-sovelluksen parametrit.

GC-parametrit	
Heater	150 °C
Pressure	14,5 psi
Septum purge flow	3 ml/min
Mode	Splitless
Gas saver	20 ml/min after 2 min
Sample loop	1 ml
Oven	30 °C (hold 1,5 min) - 15 °C/min to 200 °C (hold 3 min)
Column	HP-1 60 m x 0,53 mm x 5 µm
Injection mode	Static flow and dynamic flow modes
SCD-olosuhteet	
Burner temperature	800 °C
Burner pressure	372 torr
Reaction chamber pressure	5 torr
H2	40 ml/min
Air	53 ml/min

Taulukko 3. Agilentin analyysisovelluksessa käytetyt rikkiyhdistestandardit.

Rikkistandardit, 1 ppmv heliumissa	
Yhdiste	Kemiallinen kaava
Rikkivety	H ₂ S
Karboonyylisulfidi	COS
Metyylimerkaptaani	CH ₃ SH
Etyylimerkaptaani	CH ₄ CH ₃ SH
Dimetyylisulfidi	CH ₃ SCH ₃
Rikkihiili	CS ₂
2-propaanitioli	CH ₃ SHC ₂ H ₅
Tert-butyylimerkaptaani	(CH ₃) ₃ CSH
1-propaanitioli	CH ₃ (CH ₂) ₂ SH
Tiofeeni	C ₄ H ₄ S
n-butaanitioli	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH
Dietyylisulfidi	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃
Metyylietyylisulfidi	CH ₃ SCH ₂ CH ₃
2-metyyli-1-propaanitioli	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH
1-metyyli-1-propaanitioli	CH ₃ CH ₂ CHSHCH ₃

2.7.5 Rikkiyhdisteiden määrittäminen polttoainenäytteessä – Agilent (GC-SCD)

Rikkiyhdisteiden määrittäminen polttoainetuotteista on tärkeää sekä laadunvarmistuksen kannalta että kalliiden katalyyttien suojelemiseksi. Rikkiyhdisteiden analysointi polttoainenäytteistä voi olla haastavaa, sillä ne esiintyvät usein monimutkaisissa matriisesissa ja hyvin vaihtelevina pitoisuuksina. Useita eri menetelmiä voidaan käyttää kokonaisrikkipitoisuuden määrittämiseksi polttoaineista, mutta kasvava trendi on määrittää tarkasti tiettyjen rikkiyhdisteiden pitoisuuksia tällaisissa näytteissä. [20.]

Usein rikkiyhdisteitä määritetään GC-MS-menetelmällä, mutta tämä on ongelmallista polttoainematriiseissa johtuen hiilivety-yhdisteiden aiheuttamasta häiriöstä. SCD-detektorilla saadaan rikkiyhdisteille lineaarinen vaste ja spesifisyytensä ansiosta se on vähemmän häiriöaltis hiilivety-yhdisteiden vaikutuksille. GC-SCD-sovellusta käytetään

esimerkiksi metodissa ASTM Method D5623-94 määrittäessä rikkiyhdisteitä bensiinistä. [20.]

Menetelmässä käytetään kaupallista rikkiyhdistestandardiseosta, jonka komponentit on esitetty taulukossa 4. Standardiseoksen liuottimena on tolueeni. [20.]

Taulukko 4. Bensiininäytteen määrittämisessä käytetty rikkiyhdistestandardiseos.

Rikkistandardit, pitoisuus 2000 mg/kg		
Yhdiste	CAS-nro.	Kemiallinen kaava
Rikkivety	7783-06-4	H ₂ S
Karboonyylisulfidi	463-58-1	COS
Metaanitioli	74-93-1	CH ₃ SH
Etaanitioli	75-08-1	C ₂ H ₅ SH
Dimetyylisulfidi	75-18-3	CH ₃ SCH ₃
Rikkihiili	75-15-0	CS ₂
2-propaanitioli	75-33-2	C ₃ H ₈ S
2-metyyli-2-propaanitioli	75-66-1	C ₄ H ₁₀ S
1-propaanitioli	107-03-9	C ₃ H ₈ S
Etyylimetyylisulfidi	624-89-5	C ₂ H ₅ SCH ₃
Tiofeeni	110-02-1	C ₄ H ₄ S
2-metyyli-1-propaanitioli	513-44-0	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH
Dietyylisulfidi	352-93-2	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃
1-butaanitioli	109-79-5	C ₄ H ₁₀ S
Dimetyylidisulfidi	624-92-0	(CH ₃) ₂
2-metyylitiofeeni	554-14-3	C ₅ H ₆ S
3-metyylitiofeeni	616-44-4	C ₅ H ₆ S
5-metyylibentso-b-tiofeeni	14315-14-1	C ₉ H ₈ S
3-metyylibentsotiofeeni	1455-18-1	C ₉ H ₈ S
**Difenyylisulfidi	139-66-2	C ₁₂ H ₁₀ S
**Sisäinen standardi		

Standardiseoksesta valmistetaan työliuos pitoisuuteen 100 mg/kg. Sisäisenä standardina käytetään difenyylisulfidia 5 mg/kg pitoisuudessa. Työliuoksesta valmistetaan kalibrintiliukset kuudelle eri pitoisuudelle sisältäen 5 mg/kg difenyylisulfidia sisäisenä standardina. Myös näytteisiin lisätään 5 mg/kg difenyylisulfidia sisäiseksi standardiksi [20]. Menetelmän parametrit on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Bensiininäytteen määrittämenetelmässä käytetyt parametrit.

GC-olosuhteet	
Column	Agilent J&W DB-Sulfur SCD, 60 m x 0,32 mm, 4,2 µm (p/n G3903-63001)
Inlet	275 °C, split ratio 10:1 (Inert flow path split / splitless inlet)
Carrier gas	Helium, constant flow, 2,8 ml/min
Oven	35 °C (3 min), 10 °C/min 250 °C (10 min)
Injection volume	1 µl
SCD-olosuhteet	
Burner temperature	800 °C
Burner pressure	364 torr
Reaction chamber pressure	5 torr
Hydrogen	40 ml/min
Air	60 ml/min
Tarvikkeet	
Septum	Non-stick bleed and temperature optimized (BTO) septum (p/n 5183-4757)
Liner	Ultra Inert Liner (p/n 5190-2295)
Seal	Ultra Inert gold seal and washer (p/n 51960 - 6144)
Needle	5 µl tapered, fixed needle 23-26s/42/HP (p/n 5181-1273)

Menetelmä soveltuu useimpien standardin sisältämien rikkiyhdisteiden määrittämiseen pitoisuustasolla 0,1 – 10 ppm. Rikkivedyn ja karbonyylisulfidin pitoisuusalue on polaarisuudesta ja haihtuvuudesta johtuen alueella 2 – 25 ppm. Tiofeenin lineaarinen alue on puolestaan 0,1 – 50 ppm. [20.]

3 Työssä käytetyt laitetekniikat

Tässä osiossa on kuvattu käytetyn analyysilaitteiston kokoonpano ja sen toimintaperiaate.

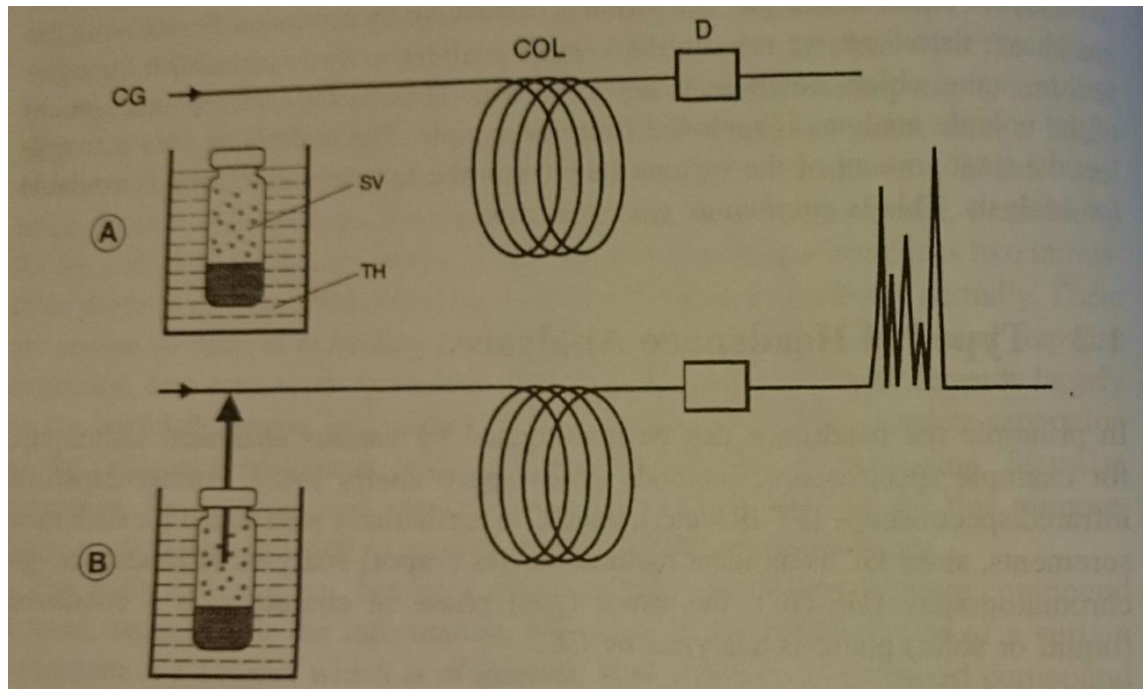
3.1 Termodesorptio

Termodesorptiolla tarkoitetaan materiaalin kuumentamista siihen tarttuneiden yhdisteiden irrottamiseksi. Analytiikassa termodesorptiota käytetään kaasukromatografiassa esikonsentroitimenetelmänä, jolloin saadaan analysoitua myös pieniä pitoisuuksia sisältäviä näytteitä. Toisaalta virtausventtiilien avulla voidaan pienentää väkevämpien näytteiden pitoisuutta, jolloin vältetään kolonnin ylikuormittamiselta. [8.]

Sorbenttiputki sisältää materiaalia, johon tutkittavat yhdisteet kiinnittyvät. Sorbenttiputkiin kerätyt yhdisteet kuumennetaan kaasuvirrassa, jolloin analyytit irtoavat ja ne konsentroidaan pienempään tilavuuteen. Nykyisissä kaksivaiheiseen toimintaan perustuvissa termodesorptioyksiköissä sorbentista irrotetut yhdisteet kiinnitetään uudelleen pienempään putkeen. Tätä putkea kutsutaan usein kylmäloukuksi. Yhdisteiden kiinnittyä uudelleen kylmäloukkua kuumennetaan ennen niiden injektioimista kaasukromatografian kolonniin, jolloin analyytit konsentroituvat edelleen. Näin saavutetaan parempi herkkyys sekä parempi kromatogrammipiikkien muoto. [8.]

3.2 *Headspace*

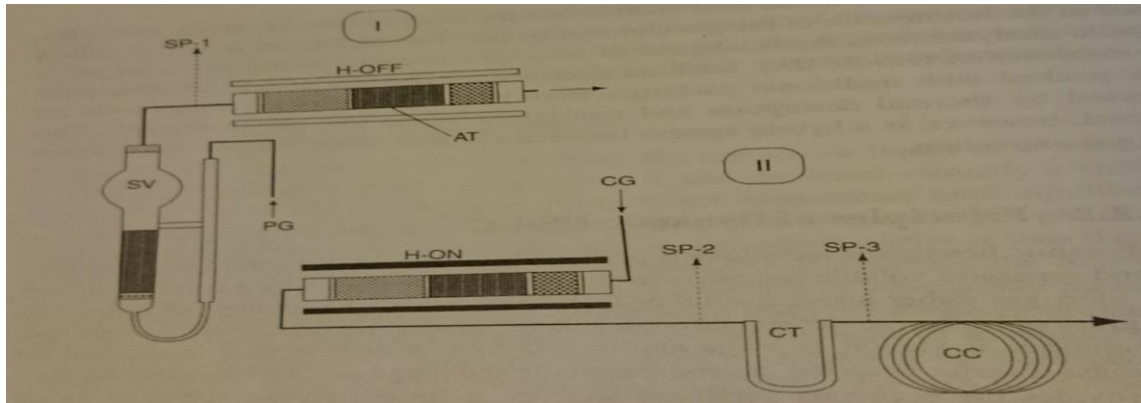
Headspace-näytteensyöttäjässä kiinteä tai nestemäinen näyte suljetaan tiiviiseen näytenpurkkiin (vial) analyysia varten. Näyteastiaa kuumennetaan, jolloin näytteen sisältämät yhdisteet haihtuvat kaasufaasiin. Jonkin ajan kuluttua saavutetaan tasapainotila, jossa tutkittavan yhdisteen pitoisuus kaasufaasissa on vakio. Ottamalla tietyn kokoinen tilavuus näytettä kaasufaasista saadaan näytteen sisältämät yhdisteet analysoitua ilman matriisin aiheuttamia häiriöitä. Tätä näytteenottotapaa kutsutaan staattiseksi *headspace*-analyysiksi. [20, s. 3.] Staattisen *headspacen* analyysikaavakuva on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Staattisen *headspace*-analyysin kaavakuva [20, s. 4].

- A = tasapainotusvaihe
- B = näytteen syöttövaihe
- CG = kantajakaasu (*carrier gas*)
- SV = näytevial (*sample vial*)
- TH = lämmitys (*thermostat*)
- COL = kaasukromatografian kolonni (*column*)
- D = detektori (*detector*)

Toinen *headspace*-tekniikka on niin sanottu dynaaminen *headspace*-tekniikka tai *purge & trap* -tekniikka. Tässä tekniikassa pyritään keräämään kaikki analyytit näytteestä inertin kaasun avulla analyysia varten. Kaasun mukana kulkeutuneet analyytit konsentroidaan adsorbentilla pakattuun loukkuun, josta ne irrotetaan lämmön avulla. Irrotetut analyytit kuljetetaan kantajakaasun mukana kaasukromatografian kolonniin [20, s. 5]. Tämä analyysitekniikka on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Dynaamisen *headspace*-analyysin kaavakuva [20, s. 6].

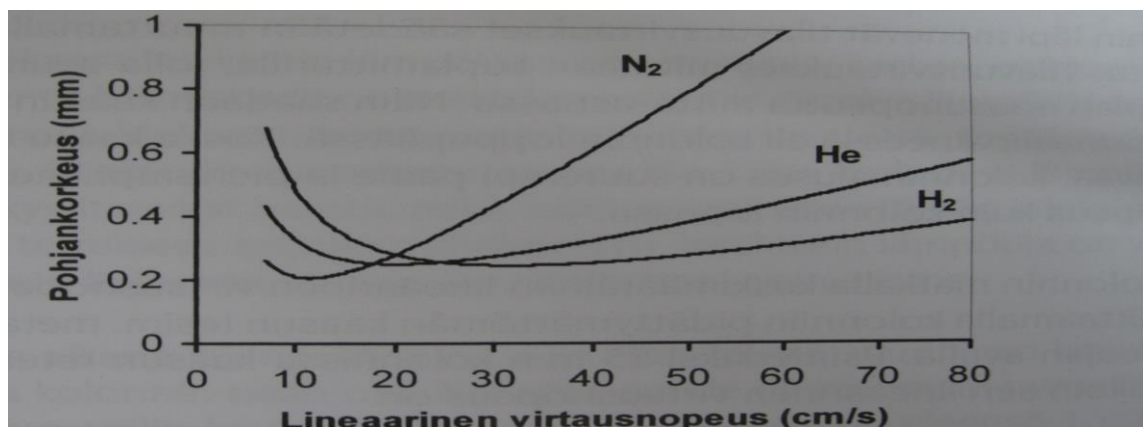
- SV = näyttegaasuastia (*sparging vessel*)
- AT = adsorptioloukku (*adsorption trap*)
- H-ON = kuumennettu loukku (*heated trap*)
- CT = kylmäloukku (*cryo trap*)
- CC = kapillaarikolonne (*capillary column*)
- PG = puhdas inertti kaasu (*pure inert gas*)
- CG = kantajakaasu (*carrier gas*)
- H-OFF = loukun kuumennus pois päältä (*trap heating off*)
- SP-2 - SP3 = vaihtoehtoiset jakoventtiilin paikat

3.3 Kaasukromatografia

Kaasukromatografiassa keskeisintä on tutkittavien yhdisteiden höyrystyminen. Liikkuvana faasina käytetään kantajakaasua ja kolonnin faasina toimii usein neste. Kaasukromatografiassa erottuminen perustuu tutkittavien yhdisteiden erilaisiin höyrynpaineisiin ja liukoisuuksiin stationäärifaasissa. Yhdisteet kulkeutuvat kolonnissa sitä nopeammin, mitä helpommin ne höyrystyvät. Tästä syystä yhdisteet eluoituvat usein kiehumispistejärjestyksessä. Stationäärifaasin ominaisuudet vaikuttavat kuitenkin eluotumisjärjestykseen. [9, s. 183.]

Kantajakaasuna käytetään heliumia, typpeä tai vetyä. Keskeisintä on kaasujen reagoimattomuus näytteen ja stationäärifaasin kanssa. Vedyllä on parhaat kromatografiset ominaisuudet, mutta sen käytössä on oltava erityisen huolellinen turvallisuuden kannalta. Yleisimmin käytetty kantajakaasu on helium. [9, s. 184.]

Kullakin kantajakaasulla on erottumisen, pohjaluvun ja pohjan korkeuden kannalta optimaalinen lineaarinen virtausnopeus, jota kuvataan usein van Deemterin käyrällä. Kaikilla kolmella kantajakaasulla päästään yhtä hyvään resoluutioon eri virtausnopeuksilla. [9, s. 184 – 185.] Lineaarinen virtausnopeus kullekin kaasulle on paras, kun saavutetaan pienin pohjan korkeus. Van Deemterin käyrä on esitetty kuvassa 3.



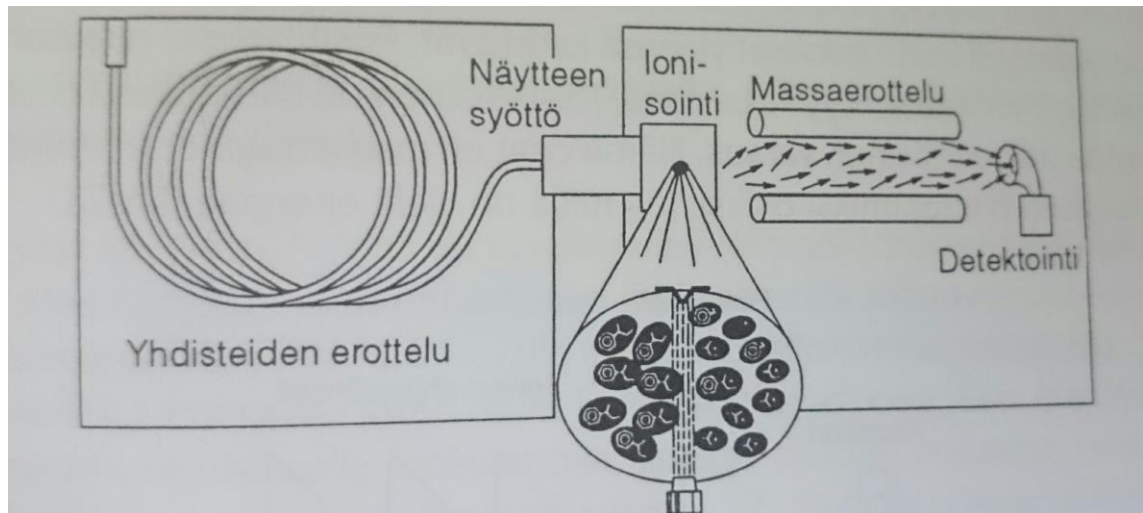
Kuva 3. Lineaariset virtausnopeudet yleisimmin käytetyille kantajakaasuille [9, s. 185].

Kaasukromatografiassa kolonneina käytetään silikakapillaareja, joiden pituudet ovat 5 - 100 m ja sisähalkaisijat 0,2 – 0,7 mm. Stationäärifaasi on ohuena kerroksena kapillaariputken sisäpinnalla. [9, s. 183.]

Näyte syötetään kaasutiiviin septumin läpi kuumaan injektoriin. Liikkuva faasi eli kantajakaasu kuljettaa näytettä injektorista kolonniin ja kolonnista detektorille. Injektoinnissa voidaan käyttää joko suoraa injektointia, jakoinjektointia tai kolonniin injektointia. Suorassa ja kolonniin injektiossa kaikki näytemateriaali ohjataan kolonnille, jakoinjektiossa vain osa. Kolonni sijaitsee kolonniuunissa, jonka lämpötilaa voidaan säädellä ajon aikana. Kolonnin lämpötila vaikuttaa yhdisteiden käyttäytymiseen liikkuvassa ja stationäärifaasissa, joten lämpötila on yhdisteiden erottumisen kannalta keskeinen parametri. [9, s. 183; 10, s. 186 – 189.] Kolonnin jälkeen yhdisteet saapuvat detektorille, joka havaitsee yhdisteet ja antaa niistä sähköisen signaalin tietokoneelle. [9, s. 184.]

3.4 Massaspektrometria

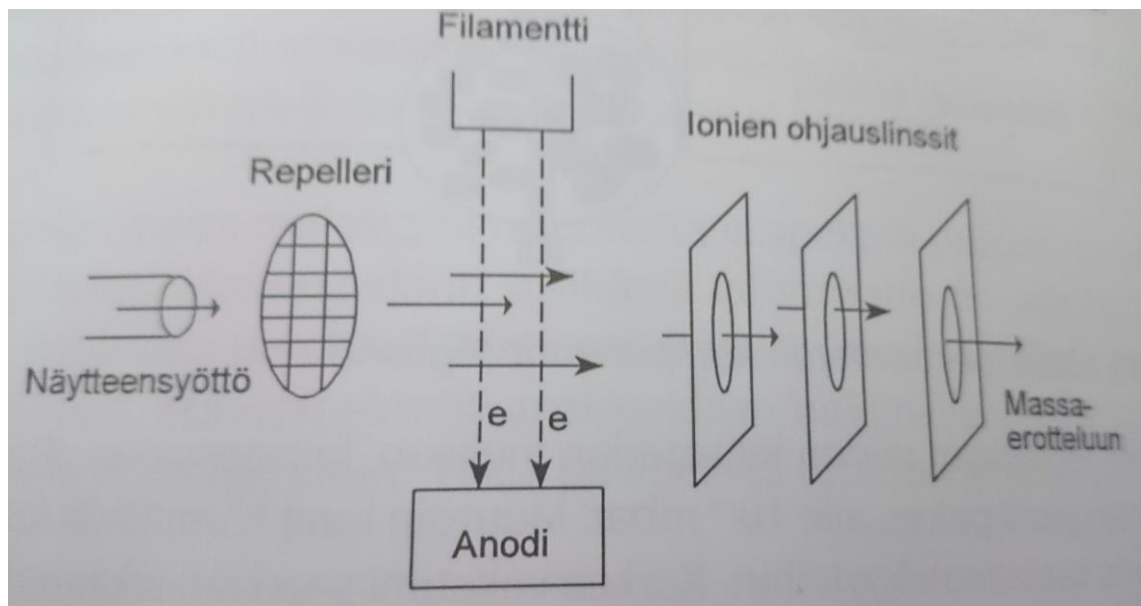
Massaspektrometria perustuu sähkömagneettisen säteilyn sijasta massajakaumaan. Tutkittavat yhdisteet ionisoidaan positiiviseksi molekyyli-ioniksi, M^+ tai MH^+ ionisaatiotekniikasta riippuen. Molekyylille jää ionisoinnin jälkeen ylimääräistä energiaa, jonka ansiosta molekyylin sidokset katkeavat ja syntyy massafragmentteja. Massaspektrometri erottelee massafragmentit toisistaan niiden massa-varaussuhteen (m/z) mukaan. Massaspektrometrialla ei voida havaita neutraaleja molekyyylejä tai niiden osia. [9, s. 122.] Kaasukromatografi-massaspektrometrilaitteiston kaavakuva on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Kaasukromatografi-massaspektrometri [9, s. 123].

Massaspektrometriassa näytteen ionisoinnin kannalta on oleellista, että näyte on kaasufaasissa ennen sen saapumista ionisaattorille. Tämän vuoksi kaasukromatografi voidaan liittää suoraan massaspektrometriin. [9, s. 124; 10, s. 207.]

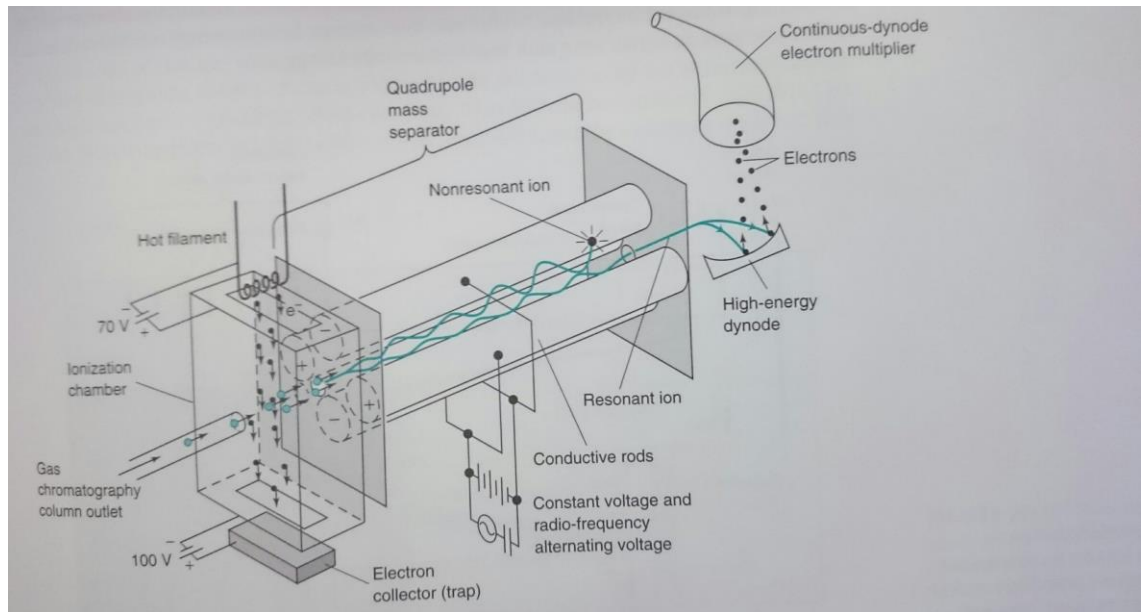
Elektronipommitusionisaattorissa on filamentti, josta irtoaa korkean lämpötilan vaikutuksesta elektroneja. Elektronit kiihdytetään sähkökentässä, jolloin ne saavat kineettistä energiaa. Tyypillisellä 70 V:n kiihdytysenergialla elektronit saavat 70 V:n suuruisen kineettisen energian. Elektronipommituksessa näytemolekyyli menettää elektronin ja siitä syntyy positiivisesti varautunut molekyyli-ioni, M^+ . Molekyyli ionisoituu jo noin 10 eV:n energialla, joten tyypillisellä ionisointienergialla molekyyliin jää runsaasti ylimääräistä energiaa. Tämän vuoksi molekyylin sidokset usein katkeavat ja molekyyli fragmentoituu. [9, s. 124.] Elektronipommitusionisoinnin kaavakuva on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Elektronipommitusionisointi [9, s. 124].

Käytetty kiihdytysjännite vaikuttaa suoraan molekyylin saamaan energiamäärään ja siten molekyylin fragmentoitumiseen. Yleisimmin käytetyllä 70 V:n kiihdytysjännitteellä ionisointi on toistettavaa, joten suurin osa kaupallisista massakirjastoista on mitattu sillä. [9, s. 124.]

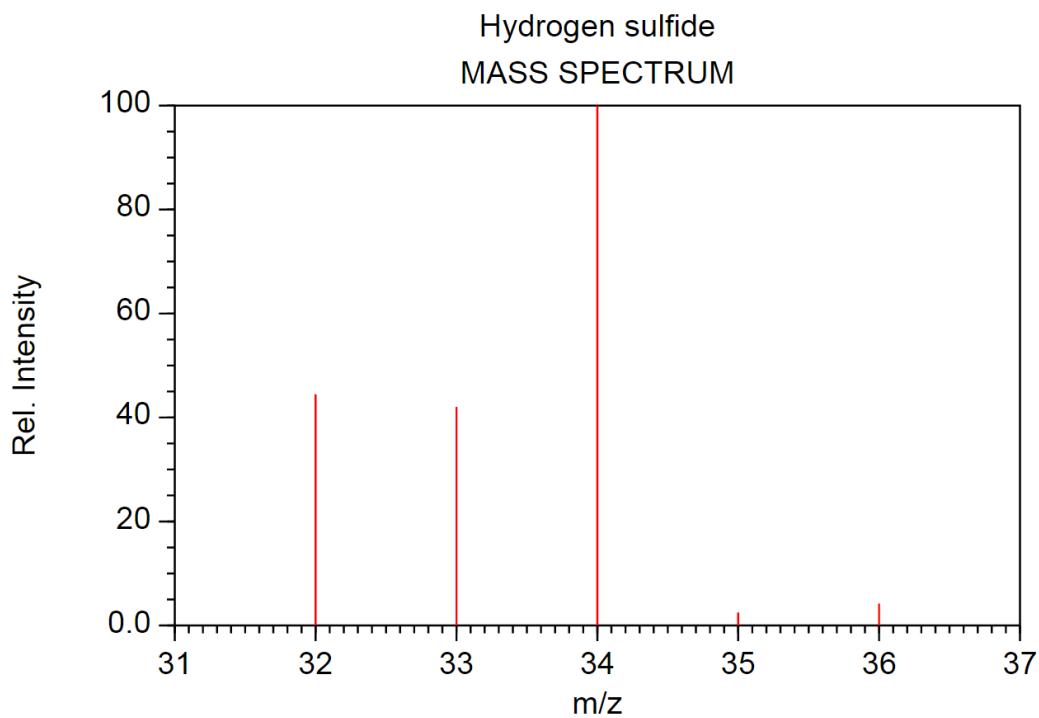
Kvadrupolianalyssaattori koostuu neljästä yhdensuuntaisesta sauvasta, joiden tuottama värähtelevä sähkökenttä ohjaa ionien kulkua. Vastakkaiset sauvat on kytketty sähköisesti toisiinsa. Sopivilla tasa- ja vaihtojännitteillä tietyn massa-varaussuhteen ionit lentävät sauvaston läpi. Muut ionit törmäävät sauvoihin, eivätkä pääse detektorille. [9, s. 125 – 126.] Kvadrupolisauvaston kaavakuva on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Kvadrupolisauvasto [10, s. 513].

Massaspektrometrin detektorina käytetään elektronimonistinta, jonka avulla ionien energia muutetaan sähköpulsseiksi. Elektronimonistimen sisäpintaan törmäävät ionit irrottavat elektroneja, jotka lentävät elektronimonistimen perää kohti ja törmäävät pian uudelleen seinämään. Vapautuu lisää elektroneja, joiden aiheuttama signaali vahvistetaan. Signaalin voimakkuus on suoraan verrannollinen analysaattorin läpi tulevien ionien määrään. [9, s. 128.]

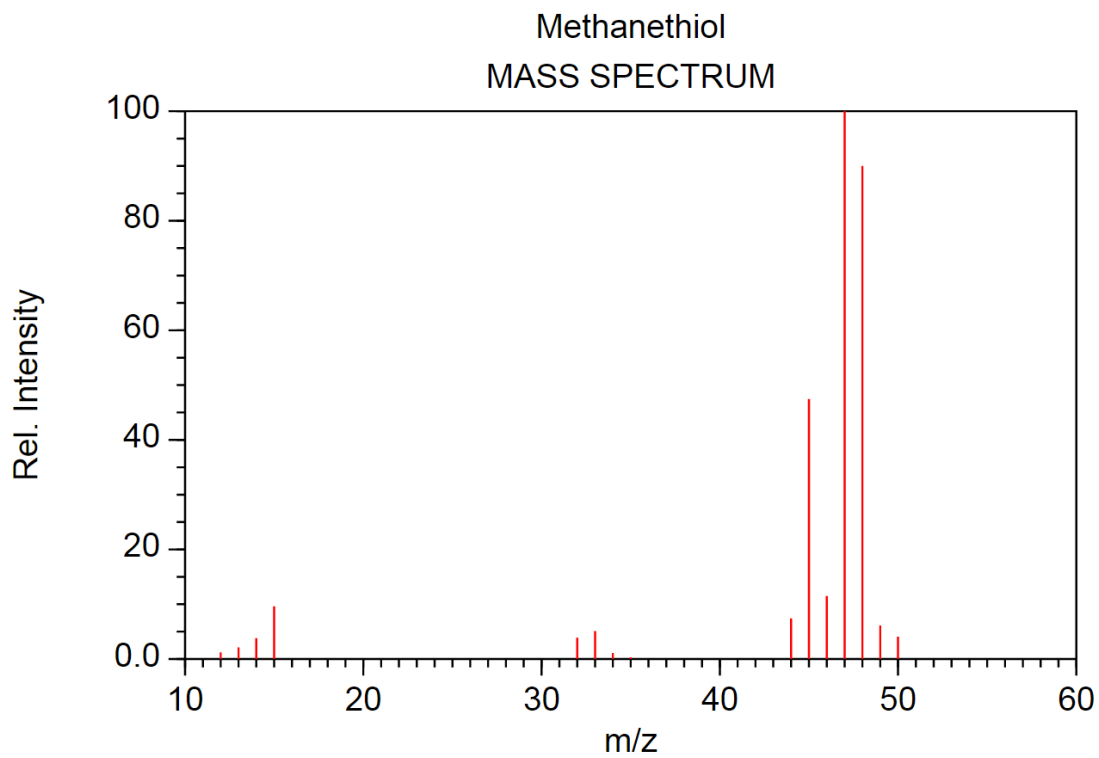
Massaspektri syntyy fragmentoituneen ionin lohkeamien signaaleista, jotka asetetaan suhteelliseen järjestykseen voimakkaimman signaalin perusteella. Ioni, jolla on suurin signaali eli suurin pitoisuus saa arvon 100 %, jonka perusteella suhteutetaan muiden ionien osuus. Massaspektrissä havaitaan vain varaukselliset ionit. [9, s. 129.] Fragmentoitumista on havainnollistettu kuvassa 7 käyttäen esimerkkinä rikkivedyn massaspektriä. Metyylimerkaptaanin, dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin massaspektrit on esitetty kuvissa 8-10.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Kuva 7. Rikkivedyn massaspektri.

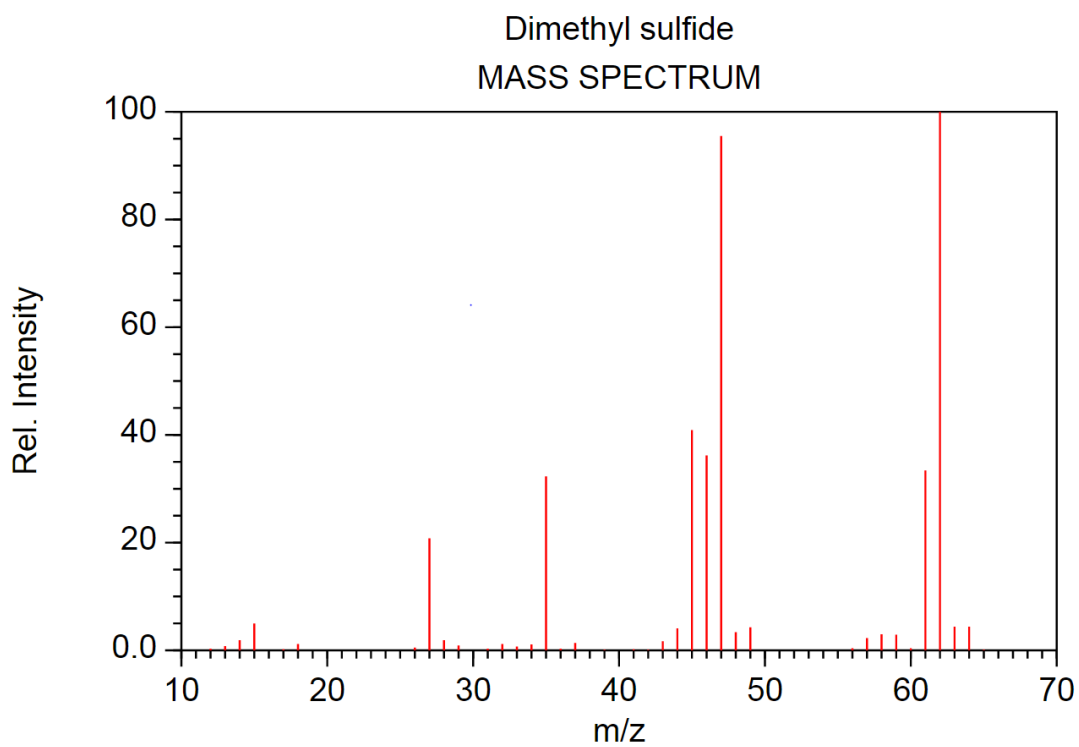
Spektristä havaitaan suurimmat massa-varaussuhteet 32, 33, ja 34 jotka vastaavat molekyylifragmenttien atomipainoja. Fragmentoitumisesta voidaan päätellä alkuperäisen yhdisteen molekyyli rakenne. Elektronipommitusionisaatioissa ionisointi voi olla niin tehokasta, ettei molekyyli-onia M^+ nähdä, jolloin molekyylin alkuperäisen rakenteen päättelyminen hankaloituu. Käytännössä yleisimmät yhdisteet voidaan kuitenkin tunnistaa kirjastospektrien avulla automaattisesti. [9, s. 129-130.]



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Kuva 8. Metyylimerkaptaanin massaspektri.

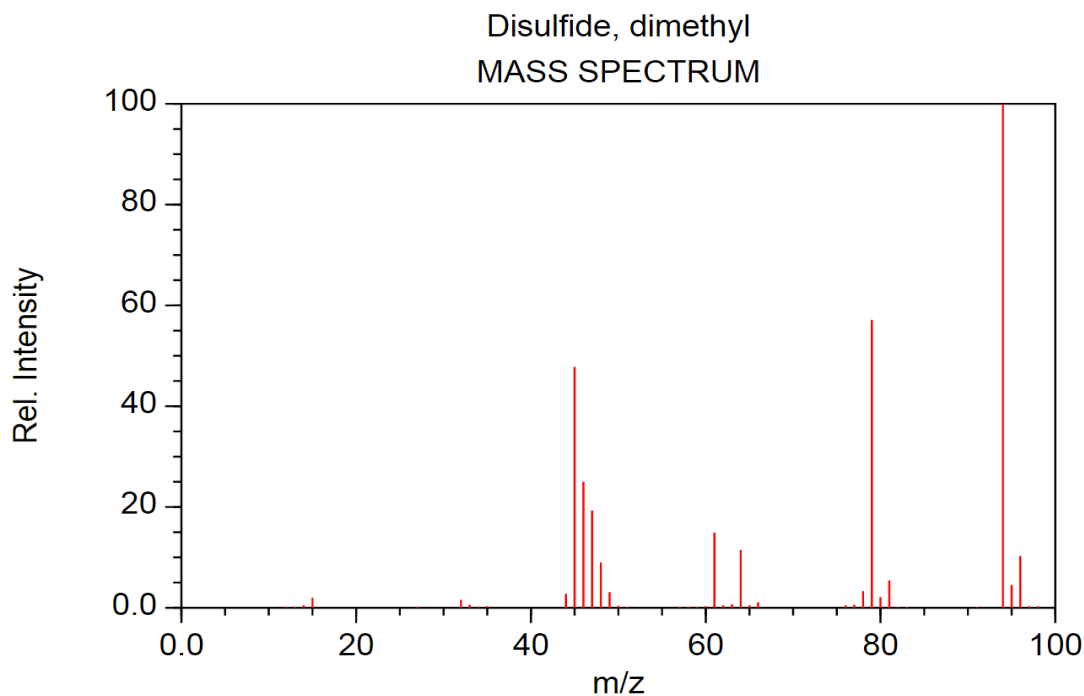
Metyylimerkaptaanin massaspektrissä suurimmat lohkeamat ovat 45, 47 ja 48.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Kuva 9. Dimetyylisulfidin massaspektri.

Dimetyylisulfidin massaspektrissä suurimmat lohkeamat ovat 45, 47 ja 62.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Kuva 10. Dimetyylidisulfidin massaspektri.

Dimetyylidisulfidin massaspektrissä suurimmat lohkeamat ovat 45, 79 ja 94.

4 Analyysimenetelmän kehitys

Tässä osiossa on kuvattu analyysimenetelmän kehitys vaihe vaiheelta. Tarkoituksena oli ensin kehittää rikkiyhdisteille SCAN-menetelmä, jolla yhdisteet voidaan tunnistaa. Kenttänäytteet tulevat kaasunäytepusseissa, joten ensisijaisena tavoitteena oli saada kerättyä näytteet kaasupussien sijaan termodesorptioputkiin. Menetelmän kehitys tehtiin kuitenkin HS-laitteella, sillä TD-laitetta ei saatu käyttökuntoon ajoissa. Alussa käytettiin kahta erilaista menetelmää kaasumaisille ja nestemäisille rikkiyhdisteille. Lopulta SCAN-ajojen perusteella kehitettiin SIM-menetelmä, jolla määritettiin tutkittavat yhdisteet yhdellä ajolla. Yhdisteistä rikkivety ja metyylimerkaptani olivat huoneenlämmössä kaasumaisina, dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi nestemäisinä.

4.1 Rikkiyhdisteiden analysointi *headspace*lla

Näytteiden analysoiminen HS-laitteella osoittautui käytännössä haasteelliseksi. Rikkivety ja metyylimerkaptani olivat standardiseoksena jo valmiiksi kaasumaisessa muodossa, mikä ei ole ideaalitalanne *headspace*-näytteensyöttäjää käytettäessä. Dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi olivat nestemäisinä reagensseina. Näiden näytteiden ajoissa kvantitatiivisuus ei ollut ensisijainen tavoite – pyrkimyksenä oli saada selville rikkiyhdisteiden retentioajat.

4.1.1 Kaasumaisten näytteiden valmistus

Kaasumaisia näytteitä varten valmistettiin nykyisen menetelmän työohjeen mukaisesti 500 ppm -kantastandardiseos DMS:lle ja DMDS:lle kaasunäytepussiin. Kantastandardiseos valmistettiin ottamalla kaasunäytepussiin 6 l synteettistä ilmaa ja injektoimalla pussiin 9 µl DMS ja 11 µl DMDS:ää nestemäisenä ja annettiin yhdisteiden haihtua kaasumuotoon. Tästä valmistettiin jatkolaimennus kaasupussiin injektoimalla 500 ppm -seoksesta 12 ml kaasutiiviillä ruiskulla kaasunäytepussiin, jonne oli otettu 6 l synteettistä ilmaa.

Rikkivedyn ja metyylimerkaptanin seos oli valmiina 100 ppm -standardiseoksena kaasupullossa, josta otettiin riittävä määrä kaasupussiin kantastandardiksi. Varsinaiset ajonäytteet DMS:lle ja DMDS:lle valmistettiin injektoimalla 1 ppm -seoksesta HS-vialiin 2 ml kaasua, jolloin pitoisuus näytteessä olisi laskennallisesti n. 100 µg/l. Rikkivedyn ja metyylimerkaptanin 100 ppm -seoksesta injektoitiin suoraan HS-vialiin kaasutiiviillä ruiskulla 50 µl, jolloin pitoisuus olisi vastaavasti n. 250 µg/l.

4.1.2 SCAN-menetelmän luonti

Ajomenetelmää lähdettiin luomaan aluksi käyttäen eri menetelmää rikkivedylle ja metyylimerkaptanille sekä DMS:lle ja DMDS:lle. Rikkivedyn ja metyylimerkaptanin osalta uunin alkulämpötila haluttiin mahdollisimman alas yhdisteiden alhaisen kiehumispisteen vuoksi.

DMS:n ja DMDS:n osalta hyödynnettiin osittain jo olemassaolevaa tolueenin analyysimenetelmää, sillä tolueenin kiehumispiste on hyvin lähellä DMS:n ja DMDS:n kiehumispisteitä.

Ensimmäisissä ajoissa käytettiin SCAN-menetelmää, jotta halutut yhdisteet saataisiin tunnistettua massa-varaussuhteiden perusteella ja retentioajat saataisiin selville. Ajoparametrit on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Ajoparametrit SCAN-ajossa.

H ₂ S + CH ₃ SH						
Alkulämpötila	Hold time	Gradientti	Loppulämpötila	Hold time	SCAN-alue	Ajoaika
35 °C	4 min	40 °C/min	200 °C	20 min	32-50 m/z	28,13 min
DMS + DMDS						
Alkulämpötila	Hold time	Gradientti	Loppulämpötila	Hold time	SCAN-alue	Ajoaika
60 °C	2 min	40 °C/min	200 °C	19 min	45-100 m/z	24,50 min

Ensimmäisillä kaasunäytteillä ei saatu piikkejä näkyviin millekään tutkituista yhdisteistä. Oli syytä epäillä, että liian suuri osa näytteestä karkaa vialista.

Taulukko 7. Headspace-ajo-ohjelma.

HS-näytteensyöttäjän parametrit	
Lämpötilat	
Vial-uunin lämpötila	70 °C
Siirtolinjan lämpötila	100 °C
Neulan lämpötila	70 °C
Ajat	
Vialin lämmitys	15 min
Vialin paineistus	1 min
Withdraw	0,2 min
GC Cycle	45 min
Muut	
Paine	18 psi
Injektio-tilavuus	1 ml

4.1.3 Nestemäisten näytteiden ja uusien kaasunäytteiden valmistus

Valmistettiin uudet, nestemäiset näytteet DMS:lle ja DMDS:lle ionivaihdettuun veteen. Ensin valmistettiin 85 mg/l -kantaliuos DMS:lle ja 105 mg/l -kantaliuos DMDS:lle. Näistä laimennettiin edelleen näytteet 0,85 mg/l DMS:lle ja 1 mg/l DMDS:lle. Nestemäisillä näytteillä haluttiin varmistaa dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin retentioajat.

Nestemäisten näytteiden valmistus on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Nestemäisten näytteiden valmistus.

Yhdiste	Välilaimennus	Laimennuksen pitoisuus	Näyte	Näytteen pitoisuus
DMS	1 µl DMS / 10 ml H ₂ O	85 mg/l	100 µl välilaim. / 10 ml H ₂ O	0,85 mg/l
DMDS	1 µl DMDS / 10 ml H ₂ O	105 mg/l	100 µl välilaim. / 10 ml H ₂ O	1 mg/l

Tehtiin uudet kaasunäytteet, joilla pyrittiin saamaan signaalit rikkivedylle ja metyylimerkaptaanille. Näytteet pyrittiin valmistamaan riittävän väkeviksi, jotta niistä saataisiin varmasti signaali.

Rikkivedylle ja metyylimerkaptaanille valmistettiin n. 25 mg/l ja n. 50 mg/l näytteet injektoimalla 100 ppm -kantastandardiseoksesta kaasutiiviillä ruiskulla suoraan HS-näyteastiaan 5 ml ja 10 ml kaasua. Näin suuret pitoisuudet valittiin, koska kaasumaisia yhdisteitä injektoitaessa HS-vialiin näytehävikki on hyvin suurta. Kaasumaisten näytteiden valmistus on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Uusien kaasumaisten näytteiden valmistus.

Yhdiste	Välilaimennus	Pitoisuus	Näyte	Näytteen pitoisuus
H ₂ S + CH ₃ SH	-	100 mg/l	5 ml ja 10 ml HS-vialeihin	25 mg/l ja 50 mg/l
H ₂ S + CH ₃ SH	24 ml 100 ppm -seosta / 6 L	0,4 mg/l	20 ml HS-vialeihin	0,4 mg/l

Uudet kaasu- ja nestenäytteet ajettiin samoilla, taulukossa 2 kuvatuilla menetelmillä. Näistä näytteistä saatiin piikit kaikille yhdisteille rikkivetyä lukuun ottamatta. Piikit tunnistettiin niiden massa-varaussuhteen perusteella. Yhdisteiden retentioajat on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Tutkittujen yhdisteiden retentioajat.

Yhdiste	Retentioaika (min)
CH ₃ SH	9,45
DMS	11,00
DMDS	18,47

Tulosten perusteella tehtiin SIM-ohjelma, jolla yritettiin saada kaikki kolme yhdistettä (metyylimerkaptani, DMS ja DMDS) näkyviin kaasumaisesta näytteestä. Tätä varten valmistettiin 5 ppm DMS + DMDS ja 2 ppm H₂S + CH₃SH -näyte samaan kaasupussiin. Kaasupussista injektointiin 20 ml yhteen HS-vialiin sisältäen kaikki tutkittavat yhdisteet. Kaasuseosnäytteen valmistus on esitetty taulukossa 11.

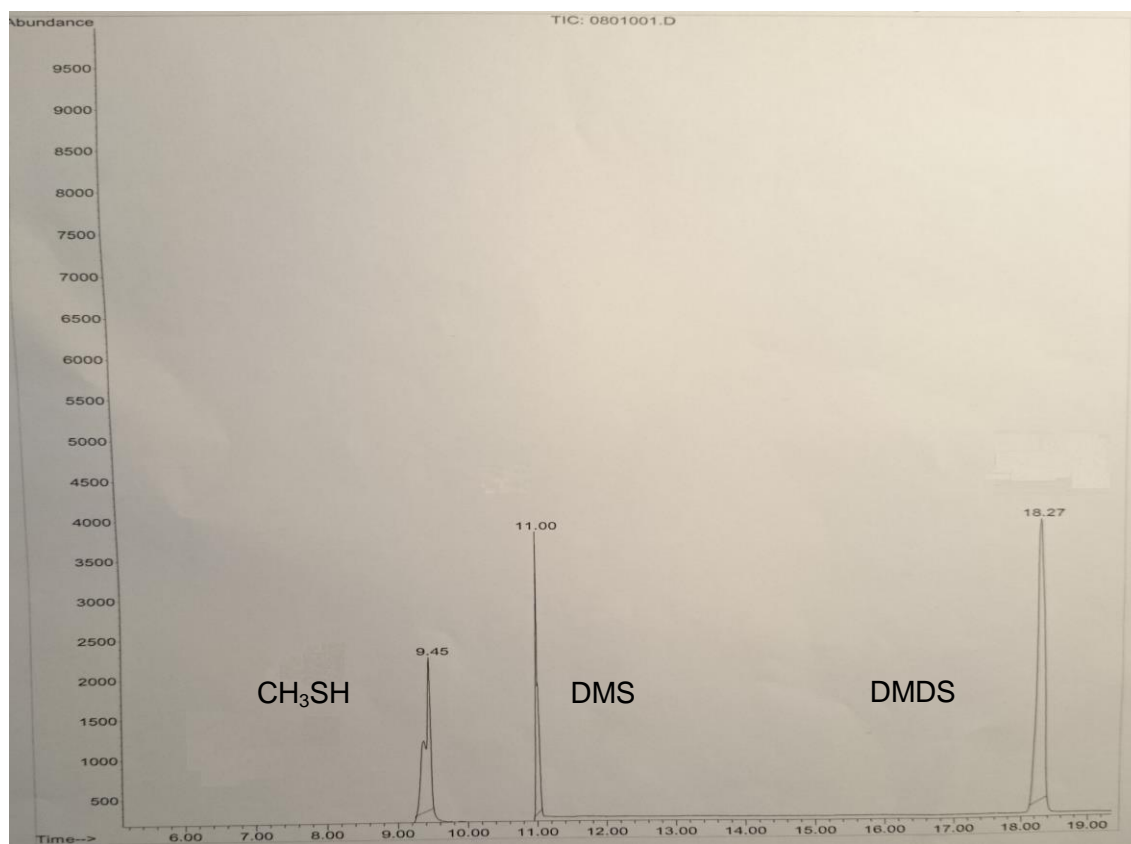
Taulukko 11. 5 ppm -kaasuseosnäytteen valmistus.

Yhdiste	Välilaimennus	Pitoisuus	Näyte *samaan vialiin	Näytteen pitoisuus
H ₂ S + CH ₃ SH	300 ml 100 ppm -seosta / 6 L kaasupussiin	2 mg/l	20 ml HS-vialiin	2 mg/l
DMS + DMDS	60 ml 500 ppm -seosta / 6 L kaasupussiin	5 mg/l	20 ml HS-vialiin	5 mg/l

5 ppm -kaasuseoksesta saatiin SIM-menetelmällä näkyviin kolme neljästä tutkittavasta yhdisteestä. SIM-menetelmän parametrit on esitetty taulukossa 12 ja kaasuseosnäytteen kromatogrammi kuvassa 11.

Taulukko 12. SIM-menetelmän ajoparametrit.

SIM-menetelmän parametrit					
Alkulämpötila	Hold time	Gradientti	Loppulämpötila	Hold time	Kesto
40 °C	4 min	40 °C/min	200 °C	20 min	28,13 min
SIM-parametrit					
Aikaikkuna	Yhdiste	Retentioaika	m/z		
5-10 min	CH ₃ SH	9,45	45,47, 48		
10-12 min	DMS	11,00	45, 47, 48, 62		
12-20 min	DMDS	18,27	45, 79, 62		



Kuva 11. 5 ppm -kaasuseosnäytteen HS-GC-MS-kromatogrammi SIM-menetelmällä.

Headspace-tekniikalla voidaan määrittää myös kaasumaisia näytteitä ppm-tason pitoisuuksilla, mutta kvantitointi ei ole toistettavaa näytteenoton luonteesta johtuen. Tämän vaiheen tarkoituksena oli vain saada kaikkien yhdisteiden retentioajat tietoon.

4.2 Standardiliuosten valmistus

Yhdisteiden onnistuneen tunnistuksen jälkeen valmistettiin kantaliuos, joka sisältää kaikki tutkittavat yhdisteet, myös rikkivedyn. Kantaliuos valmistettiin 50 ml mittapulloon ja täytettiin merkkiin metanolilla. Kantaliuoksesta valmistettavat standardiliuokset laimennettiin ionivaihdettuun veteen.

Kantaliuoksen valmistus

Valmistettiin riittävän väkevä 100 mg/l -kantaliuos DMS:lle ja DMDS:lle 50 ml mittapulloon injektoimalla mahdollisimman tarkasti n. 5,91 µl DMS:ää ja 4,72 µl DMDS:ää ja täytettiin merkkiin metanolilla. Injektointi tehtiin mikrolitruaruisuilla. Määrät on laskettu puhtaiden reagenssien tiheyden perusteella, jotta saataisiin mahdollisimman tarkasti 100 mg/l -liuos. Laskuesimerkkinä DMS:

DMS:n tiheys on 0,846 g/ml = 846 mg/ml = 846 000 mg/l.

Lasketaan, paljonko puhdasta reagenssia injektoidaan mikrolitroissa 50 ml:n mittapulloon:

$$\frac{100 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * 0,05 \text{ l}}{846 000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}} * 10^6 \frac{\mu\text{l}}{\text{l}} = 5,91 \approx 5,9 \mu\text{l}.$$

Vastaavasti DMDS:ää (tiheys 1,06 g/ml) injektoidaan 4,72 (≈ 4,7 µl). Ennen merkkiin täyttämistä injektointiin kaasupussista 100 ppm H₂S + CH₃SH -kantastandardiseosta kaasumaisena suoraan nesteeseen kaasuviivillä ruiskulla 25 ml.

Rikkivedyn tiheys (nestemäisenä kiehumispisteessä) on 949,2 kg/m³ = 949,2 mg/l [18]. Tästä saadaan karkeasti yksinkertaistettuna rikkivedyn pitoisuudeksi kantastandardissa

$$\frac{0,025 \text{ l}}{0,05 \text{ l}} * 949,2 \frac{\text{mg}}{\text{l}} = 474,6 \text{ mg/l}.$$

Metyylimerkaptaanin (tiheys 886 mg/l) [18] pitoisuus kantastandardiliuoksessa on vastaavasti laskettuna 443 mg/l.

Rikkivedyn ja metyylimerkaptaanin osalta standardiliuokset ovat huomattavasti suurempia verrattuna dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin pitoisuuksiin. Kaasumaisena injektoidujen rikkivedyn ja metyylimerkaptaanin osalta kaasumaisen yhdisteen liukoisuus nesteeseen ja sitä kautta kantaliuoksen pitoisuus näiden yhdisteiden osalta ei ole kuin suuntaa antava.

Dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin pitoisuuden kantaliuoksessa ollessa 100 mg/l metyylimerkaptaanin pitoisuus on laskennallisesti 4,43-kertainen (443 mg/l) dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin pitoisuuksiin nähden. Tämä pitoisuusero on huomioitu tuloksissa. Metyylimerkaptaania injektoidiin näin paljon, sillä kaasumaisen yhdisteen liukoisuudesta ei voitu olla varmoja. Näin parannettiin todennäköisyyttä, että myös metyylimerkaptaanille saataisiin tuloksia. Parempaa vaihtoehtoa kaikkien analyttien saamiseksi samaan matriisiin ei tässä tapauksessa tullut ilmi, joten metyylimerkaptaani oli injektoidava kaasumaisena suoraan nesteeseen. Kantaliuoksesta laimennettujen kalibrointiliuosten valmistus on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Kalibrintiliuosten valmistus.

DMS:n ja DMDS: pitoisuus (µg/l) 20 ml:ssa	CH ₃ SH:n pitoisuus (µg/l) 20 ml:ssa	Tilavuus (ml) / 20 ml	Huom
10 000	44300	2	100 mg/l- Kantaliuoksesta
5000	22150	1	
2500	11075	0,5	
1000	4430	2	10 mg/l - liuoksesta
500	2215	1	
250	1107,5	0,5	
100	443	2	1 mg/l -liuoksesta
50	221,5	1	
25	110,75	0,5	
10	44,3	0,2	
5	22,15	0,1	
2,5	11,075	0,05	1 mg/l - liuoksesta
1	4,43	0,02	
0,5	2,215	0,01	

4.3 Analyysimenetelmän kehitys – yhteenveto

Massaspektrometrilla saatiin signaalit kolmelle tutkittavista rikkiyhdisteistä - dimetyylisulfidille, dimetyylidisulfidille ja metyylimerkaptaanille. Rikkivedylle ei saatu signaalia.

Todennäköisin syy tälle lienee molekyylin ionisoitumisessa syntyvät ionit. Molekyylin ionisoituessa muodostuu suurimmaksi lohkeamaksi ioni, jonka massa-varaussuhde on 34. Tämä on varsin yleinen lohkeama rikkiyhdisteissä – on siis mahdollista, että rikkivedyn signaali hukkuu taustaan. Toinen rikkivedylle tyypillinen lohkeama on

massa-varaussuhteen 32 ioni, jolloin saman massainen happi häiritsee mittausta ja hukuttaa rikkivedyn signaalin taustaan. Kolmas tyypillinen lohkeama on massa-varaussuhteen 33 ioni, jota esiintyi myös rikkivetynäytteiden pohjaviivassa.

Rikkiyhdisteiden mittaamista kokeiltiin myös FID-detektorilla, mutta mittauksista ei saatu signaaleja. FID-detektorin soveltuvuutta rikkiyhdisteille on tarkemmin pohdittu kappaleessa 8.2.

5 Analyysimenetelmän soveltuvuus

Tässä osiossa on kuvattu rikkiyhdisteille kehitetyn analyysimenetelmän soveltuvuuteen liittyviä parametreja. Tutkittaviksi parametreiksi valittiin lineaarisuus sekä toteamis- ja määritysraja.

Lineaarisuutta tutkittiin kalibrointisuorien sekä residuaalikuvaajan avulla. Toteamis- ja määritysraja määritettiin matalimman pitoisuuden näytteiden keskihajonnan perusteella. Kalibrointisuorat on esitetty liitteissä 1-3 ja residuaalikuvaajat liitteissä 4-6.

5.1 Lineaarisuus

Lineaarisuuden tutkimiseksi tehtiin residuaalikuvaajat. Residuaaleilla kuvataan eroa oletetun ja lasketun pitoisuuden välillä. [12.] Residuaalit lasketaan kaavan 4 mukaisesti [11].

$$(4) \quad e = Y - Y'$$

e = residuaali

Y = pitoisuuden oletettu arvo

Y' = pitoisuuden laskettu arvo

5.2 Toteamisraja

Toteamisraja on määritelty määritettävän komponentin pienimmäksi pitoisuudeksi, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. Toteamisrajan lasketaan kaavalla 2. [12, s. 29.]

$$(2) \quad \textit{Toteamisraja} = 3 \times s_{(NÄYTE)} = \textit{laimeimman standardinäytteen pitoisuuden kolminkertainen keskihajonta}$$

5.3 Määritysraja

Määritys- eli kvantitointiraja on määritelty pitoisuuden alarajaksi matriisissa mitattuna, jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. Tässä työssä määritysrajan määrittämiseen käytettiin standardisuoran matalinta luotettavan signaalin antavaa pitoisuutta. Määritysraja lasketaan kaavalla 3. [12, s. 30.]

$$(3) \quad \textit{Määritysraja} = 10 \times s_{(NÄYTE)} = \textit{laimeimman standardinäytteen pitoisuuden kymmenkertainen keskihajonta}$$

6 Tulokset

Tässä osiossa esitetään kokeellisen osan tulokset. Tuloksissa huomioitavaa on se, että metyylimerkaptaanin pitoisuus kaikissa määrytyksissä oli laskennallisesti 4,43-kertainen dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin pitoisuuksiin nähden. Tämä johtuu kantastandardiliuoksen valmistukseen liittyvistä käytännöllisistä syistä. Kaikki mittaukset on tehty liuoksista, joissa käytettiin tätä kantaliuosta. Toteamis- ja määritysrajan tutkimisessa näytteinä käytettiin laimeimpia luotettavimman signaalin antavia standardiliuoksia, sillä oikeita näytteitä ei ollut saatavilla.

6.1 Lineaarisuus

Lineaarisuustutkimuksen tulokset dimetyylisulfidille ja dimetyylidisulfidille on esitetty taulukossa 14 ja metyylimerkaptaanille taulukossa 15. Residuaalit on laskettu siten,

että jokaisen standardisuoran pitoisuuden toistomittauksista (5 kpl) on laskettu residuaalit, joiden keskiarvo on esitetty taulukossa residuaalin arvoa vastaavan pitoisuuden kohdalla.

Taulukko 14. Residuaalien keskiarvot tutkittaville DMS:lle ja DMDS:lle standardisuoran pitoisuusalueella.

Residuaalin keskiarvot dimetyylisulfidille ja dimetyylidisulfidille		
Standardin pitoisuus ($\mu\text{g/l}$)	Keskiarvo DMS	Keskiarvo DMDS
2,5	-0,16	-7,41
5	-0,70	-8,45
10	1,18	9,73
25	4,19	3,75
50	4,64	3,61
100	5,90	3,04
250	-25,72	-20,00
500	11,04	8,76

Taulukko 15. Residuaalien keskiarvot metyylimerkaptaanille standardisuoran pitoisuusalueella.

Residuaalin keskiarvot metyylimerkaptaanille	
Standardin pitoisuus ($\mu\text{g/l}$)	CH_3SH
5,5	-0,03
11	-0,95
22	0,44
55	2,35
220	5,17
550	-1,75
1100	-9,62
2200	3,17

Residuaaleista piirrettiin residuaalikuvaajat kullekin yhdisteelle. Residuaalikuvaajat on esitetty liitteissä 4 - 6.

6.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Dimetyylisulfidille ja dimetyylidisulfidille valittiin mittaustulosten perusteella toteamis- ja määrittäysrajalaskuihin pitoisuuden 25 µg/l liuos. Metyylimerkaptaanille valittiin pitoisuuden 5,5 µg/l liuos. Yhdisteille lasketut toteamis- ja määrittäysrajat on esitetty taulukossa 16. Toteamis- ja määrittäysrajat on laskettu uusimman EuraChem-validointioppaan mukaisesti.

Taulukko 16. Yhdisteiden toteamis- ja määrittäysrajat.

Yhdiste ja std-liuoksen pitoisuus	Pitoisuuden keskihajonta (µg/l)	Toteamisraja (µg/l)	Määrittäysraja (µg/l)
CH ₃ SH 5,5 µg/l	0,22	0,7	2,2
DMS 2,5 µg/l	0,21	0,6	2,1
DMDS 2,5 µg/l	0,18	0,5	1,8

Toteamis- ja määrittäysrajoja laskettaessa käytettiin laskumenetelmää, jossa toteamisraja on näytteen pitoisuuden kolminkertainen keskihajonta ja määrittäysraja näytteen pitoisuuden kymmenkertainen keskihajonta. Näytteen pitoisuuden keskiarvoa ei ole huomioitu. [21.]

7 Tulosten tarkastelu

Tässä luvussa on tarkasteltu analyysimenetelmän kehitysvaiheesta saatuja tuloksia kunkin parametrin osalta kaikille tutkituille yhdisteille. Tulosten perusteella pääteltiin, että kaikille yhdisteille saatiin luotettavimmat tulokset käyttämällä kahta kalibroitisuoraa erikseen pienille ja suurille pitoisuuksille. Tämä antoi luotettavampia tuloksia erityisesti pienillä pitoisuuksilla.

7.1 Lineaarisuus

Metyylimerkaptaanille saatiin parhaat tulokset lineaarisuuden osalta. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että metyylimerkaptaanin pitoisuus näytteissä oli suurempi kuin

muiden yhdisteiden. Todennäköisesti metyylimerkaptaanin lineaarinen alue saattaa olla tutkittua pitoisuusaluetta laajempikin.

Dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin osalta lineaarisuus ei ollut yhtä hyvä, mutta näillekin yhdisteille lineaarisuus oli kohtalainen. Lineaarisuuteen liittyvät kalibroitisuorat ja residuaalikuvaajat on esitetty liitteissä.

7.1.1 Metyylimerkaptaanin

Kalibroitisuorien ja residuaalikuvaajien perusteella luotettavimmat tulokset metyylimerkaptaanille saadaan pitoisuusalueella 55 – 2215 µg/l ($R^2 \approx 1$). Tällä pitoisuusalueella residuaalien jakautuminen ei vaikuta noudattavan toistuvaa kaavaa. Pitoisuusalueella 1,1 – 22,5 µg/l residuaalikuvaaja vaikuttaa olevan jakautumiseltaan melko sattumanvarainen, joskin suurin osa pisteistä on nollatason alapuolella. Tämä saattaa viitata epälineaarisuuteen tällä mittausalueella.

7.1.2 Dimetyylisulfidi

Dimetyylisulfidin selitysaste (R^2) oli lähes sama pitoisuusalueilla 1 – 25 µg/l ja 25 – 500 µg/l. R^2 -arvo pitoisuusalueella 1 – 25 µg/l oli 0,9947 ja pitoisuusalueella 25 – 500 µg/l vastaavasti 0,9945. Lineaarisen suoran sovituksella R^2 -arvo oli hieman parempi tai sama kuin toisen asteen sovituksella. Residuaalikuvaajien perusteella lineaarisuuden arviointi on hankalaa, sillä mittauspisteitä on varsin vähän eikä residuaalien jakautumisen säännönmukaisuudesta voida olla täysin varmoja. Kalibroitisuorat dimetyylisulfidille molemmilla pitoisuusalueilla olivat kuitenkin kohtalaisia.

7.1.3 Dimetyylidisulfidi

Dimetyylidisulfidin lineaarisuus on tulosten perusteella keskimääräinen molemmilla tutkituilla pitoisuusalueilla. R^2 -arvo pitoisuusalueella 1 – 25 µg/l oli 0,9925 ja pitoisuusalueella 25 – 500 µg/l 0,9966. Toisen asteen sovituksella pienemmälle pitoisuusalueelle saataisiin marginaalisesti parempi vastaavuus, 0,9942. Pitoisuusalueella 25 – 500 µg/l toisen asteen sovituksella saataisiin huomattavasti parempi vastaavuus (0,9994) toisen asteen sovituksella.

Residuaalikuvaaja pitoisuuksilla 1 – 25 µg/l vaikuttaisi olevan sattumanvaraisesti jakautunut. Mittauspisteiden vähydestä johtuen täysin varmoja johtopäätöksiä ei voida kuitenkaan tehdä. Pitoisuusalueella 25 – 500 µg/l residuaalikuvaaja lineaarisella sovituksella saattaa olla säännönmukainen, mikä tarkoittaisi epälineaarisuutta tällä mittausalueella. Varmempia päätelmiä voitaisiin tehdä, mikäli mittauspisteitä olisi enemmän.

7.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Tavoitteena oli päästä toteamis- ja määrittäysrajoissa kymmenesosaan HTP-arvosta, mutta mielellään sadasosaan. HTP-arvon metyylimerkaptaanille ollessa kahdeksan tunnin altistuksessa 0,5 ppm (500 µg/l) ja 15 minuutin altistuksessa 1,5 ppm (1500 µg/l) tämä tavoite saavutettiin. Dimetyylisulfidille ja dimetyylidisulfidille ei ole asetettu HTP-arvoja [1; 4.]

Toteamis- ja määrittäysrajoissa päästiin varsin hyvin tuloksiin, vaikka HS-tekniikalla tapahtuu näytteen laimenemista. HS-laitteen injektioilavuuden ollessa 1 ml (kaasufaasista) jää kolonnille päätyvien analyttien määrä hyvin pieneksi, erityisesti pienimmillä µg/l-luokkaa olevilla pitoisuuksilla. Lisäksi HS-vialissa oleva nestefaasin näytetilavuus oli vain 1 ml, joten kaasufaasiin haihtuvan analyttin määrä jää pienemmäksi verrattuna esimerkiksi 4 ml:n tilavuuteen.

On huomioitava, että analysoitujen näytteiden matriisierosta johtuen kenttänäytteisiin verrattuna tulokset eivät ole suoraan verrattavissa HTP-pitoisuuksiin. Kenttänäytteet kerätään suoraan kaasumaisina ja analysoidaan sellaisenaan. Tässä työssä käytetyt HS-näytteet oli valmistettu vesi-metanoliliuokseen. Tästä huolimatta saatiin havainnollistettua, minkälaisiin toteamis- ja määrittäysrajoihin rikkiyhdisteille voidaan massadetektorilla päästä. Tämän työn puitteissa päästiin sadasosaan HTP-pitoisuudesta metyylimerkaptaanin, dimetyylisulfidin ja dimetyylidisulfidin osalta. Termodesorptiosovelluksella päästäisiin todennäköisesti pienempiinkin toteamis- ja määrittäysrajoihin, mikäli se on tarpeen.

7.3 Saantokokeet

Saantokoenäytteet epäonnistuivat eikä niistä saatu luotettavia tuloksia, joten tulokset on jätetty esittämättä. Tässä osiossa on pohdittu saantokokeiden epäonnistumiseen liittyviä syitä.

Näytteiden säilyvyys vaikutti olevan huono – jo mittaustuloksista oli selvästi havaittavissa, että ajan mittaan saantokoenäytteiden pitoisuus laskee mitä enemmän toistomittauksia tehdään. Joissakin saantokoenäytteissä pitoisuus oli vastaavaa standardiliuosta pienempi, mikä aiheutti tuloksissa erittäin suurta hajontaa ja tulosten vääristymistä.

Saantokokeet oli suunniteltu valmistettavan pitoisuudeltaan 10 % vahvemiksi kuin vastaava standardiliuos. Suuremmalla pitoisuuserolla, esimerkiksi 50 %, olisi mahdollisesti saatu luotettavampia tuloksia. Saantokoenäytteiden toistojen välinen keskihajonta oli kuitenkin kokonaisuudessaan suhteellisen pieni. Laimeimmassa saantokoenäytteessä pitoisuuden suhteellinen keskihajonta toistomittausten välillä oli n. 10 %:n luokkaa tai vähemmän metyylimerkaptaanilla ja dimetyylidisulfidilla.

Dimetyylidisulfidin pitoisuuksien hajonta oli yleisesti ottaen suurempaa kuin muiden yhdisteiden. Saantokokeiden pitoisuuksilla 5,5 ja 55 µg/l saantokoetulokset olivat liian suuria, myös näytteiden valmistuksessa tapahtuneiden mahdollisten virhelähteiden poissulkemisen jälkeen. Pipetointivirhe voidaan sulkea pois, sillä saman pitoisuustason näytteet mitattiin samasta liuksesta kaikille tutkittavista yhdisteistä ja lisäyksessä käytetty standardiliuos sisälsi kaikki tutkittavat yhdisteet – muiden yhdisteiden osalta pitoisuus näytteissä oli oikeaa suuruusluokkaa useimmissa näytteissä. Dimetyylidisulfidilla pitoisuudet olivat liian pieniä suhteessa laskennalliseen arvoon saantokoepitoisuuksilla 275 ja 550 µg/l.

Tulosten perusteella voidaan todeta saantokokeissa käytetyn lisäyksen olleen liian pieni, mikä osaltaan aiheutti kokeiden epäonnistumisen. Toinen tärkeä tekijä saantokokeiden epäonnistumisen kannalta oli todennäköisesti näytteiden huono säilyvyys. Useissa tapauksissa saantokoenäytteen pitoisuus oli pienempi kuin vastaavan standardinäytteen, mikä vääristää saantokoetuloksia huomattavasti. Syytä tähän ei kuitenkaan varmuudella voitu selittää. Näytteiden säilyvyyttä olisi mahdollisesti voitu parantaa kestäväimällä näytteet esimerkiksi käyttäen typpihappoa.

Saantokokeet eivät vastaa todellista näytematriisia. Todellisia kenttänäytteitä, joihin lisäykset olisi voitu tehdä, ei tässä näytematriisissa ollut saatavilla, joten saantokoetuloksia ei ole tässä työssä esitetty tarkemmin – niiden perusteella ei voida tehdä luotettavia johtopäätöksiä.

8 Yhteenveto

Analyysimenetelmän kehityksessä tavoitteisiin päästiin olosuhteisiin nähden varsin hyvin. Rikkiyhdisteille kehitettiin toimiva menetelmä, jolla saadaan kvantitoitua neljästä tutkittavasta yhdisteestä kolme. Neljättä yhdistettä – rikkivetyä ei massadetektorilla saatane kvantitoitua, mikä oli osittain odotettavissa. Rikkivedyn analysoiminen kaasukromatografisesti vaatisi todennäköisesti rikkispesifisempää detektoria ja analyysisovellusta. Kehitettyä menetelmää optimoimalla saataisiin mahdollisesti analyysiaikaa hieman lyhemmäksi muuttamalla esimerkiksi lämpötilaohjelmaa nopeammaksi. Myös virtausnopeuden lisääminen saattaisi hieman nopeuttaa analyysiaikaa.

Rikkiyhdisteiden määrittämistä kokeiltiin myös HS-GC-FID-laitteistolla. FID-detektorilla suoritettujen mittausten perusteella voidaan todeta, ettei FID-detektori sovellu pienikokoisten rikkiyhdisteiden määrittämiseen pitoisuusalueella < 10 mg/l tällä laitekoonpanolla. Signaali saatiin kuitenkin dimetyylisulfidille pitoisuudella 85 mg/l. Tällä pitoisuudella signaali oli kuitenkin voimakas. FID saattaa siis soveltua rikkiyhdisteiden määrittämiseen pitoisuuksilla 10 – 100 mg/l, mutta toteamis- tai määrittäysrajan selvittäminen vaatisi jatkotutkimuksia. Alle 10 mg/l -pitoisuuksilla FID ei todennäköisesti ole riittävän herkkä. HS-tekniikalla saatiin signaali dimetyylisulfidille näytteestä, joka oli valmistettu ionivaihdettuun veteen ilman muita liuottimia. TD-laitteella saatettaisiin päästä pienempiin pitoisuuksiin, sillä näytehävikkiä ei juurikaan tapahdu.

Termodesorptiosovellus ei auttane rikkivedyn analysoinnissa, mikäli detektorina käytetään massadetektoria. Muiden yhdisteiden analysointi kaasumaisista kenttänäytteistä kuitenkin onnistuisi todennäköisesti termodesorptiosovelluksella. Termodesorptiolaitteelle luotiin alustava ajo-ohjelma, jonka pohjalta analyysisovellusta voidaan lähteä kehittämään ja optimoimaan edelleen, mikäli se saadaan toimimaan

kaasukromatografian kanssa. Toimivan TD-GC-FID-sovelluksen käyttöönottoon ei kuitenkaan käytännön ongelmista johtuen jäänyt aikaa tämän opinnäytetyön puitteissa.

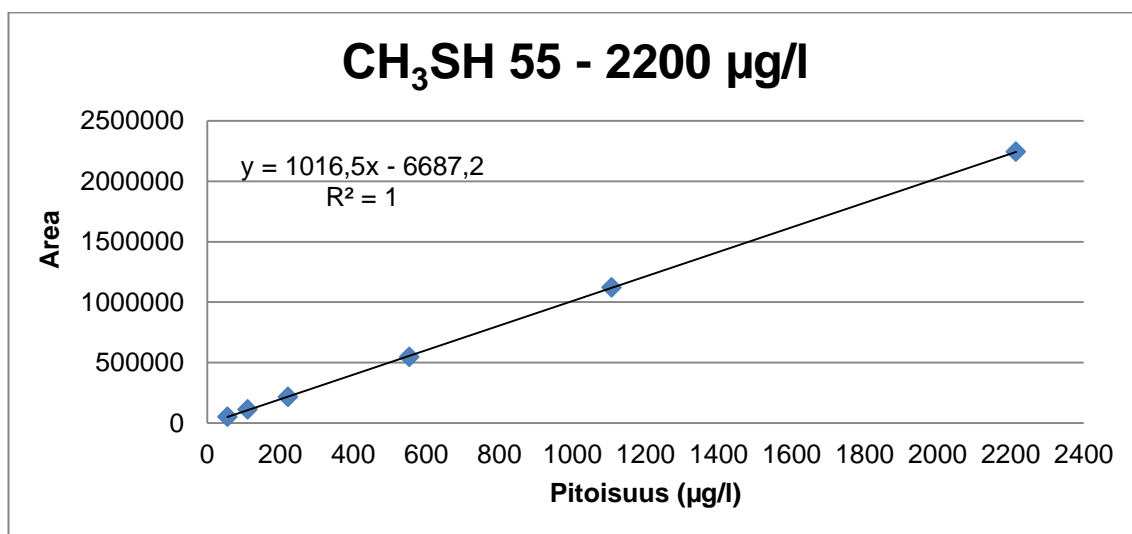
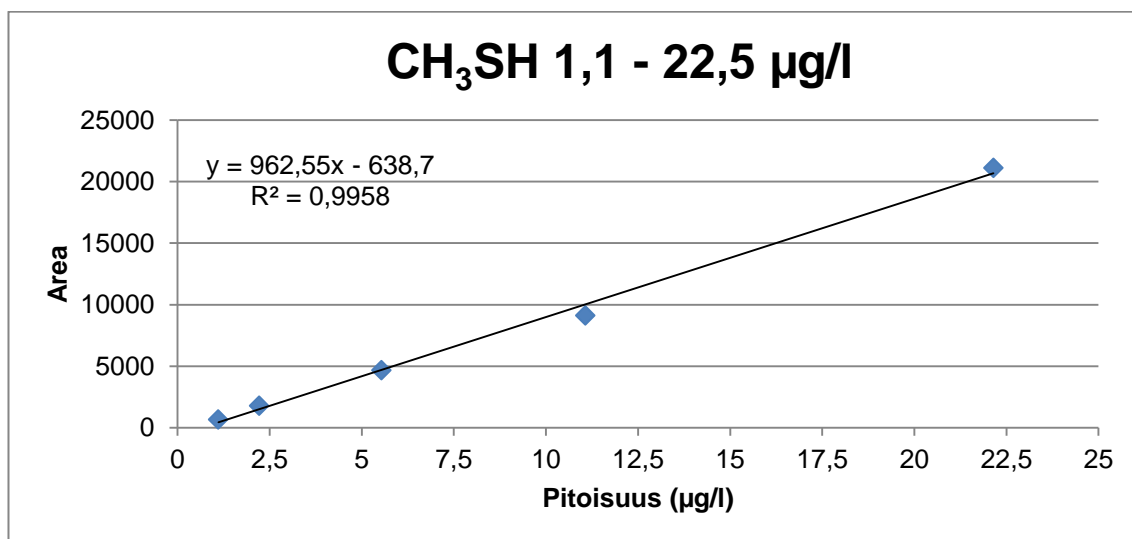
TD-laite itsessään on toimiva, mutta kaasukromatografian ja termodesorptiolaitteen yhteistoiminnassa on jokin toistaiseksi määrittelemätön ongelma. GC-antaa virheilmoituksen "Car1 PPC shutdown" ja mittaus ei käynnisty – tämä viittaa kantajakaasun paineen laskuun. Virheen korjaamiseksi kokeiltiin uuden lasiliitoksen tekemistä kolonnin ja TD:n välille ja varmistettiin kantajakaasuvirtaus kolonnissa – tuloksetta.

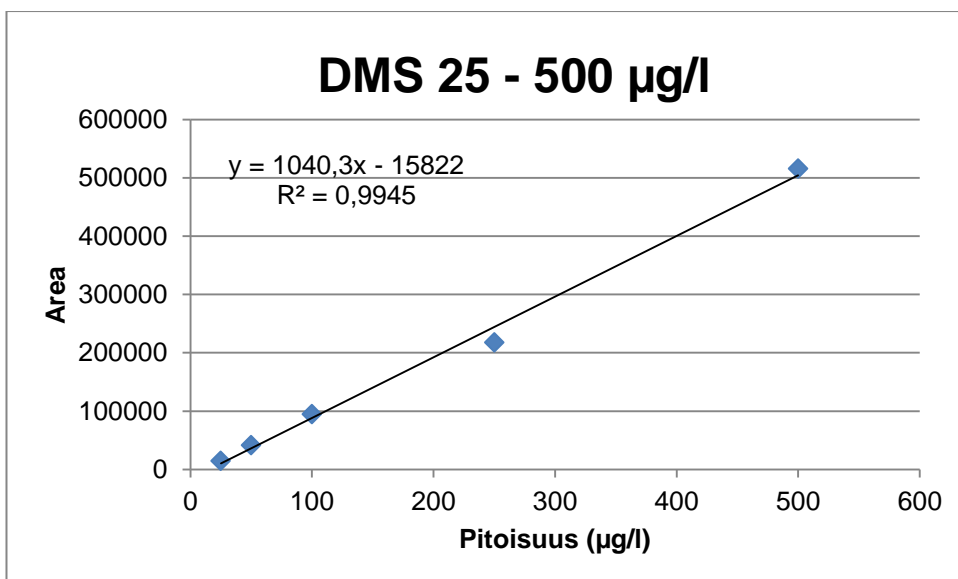
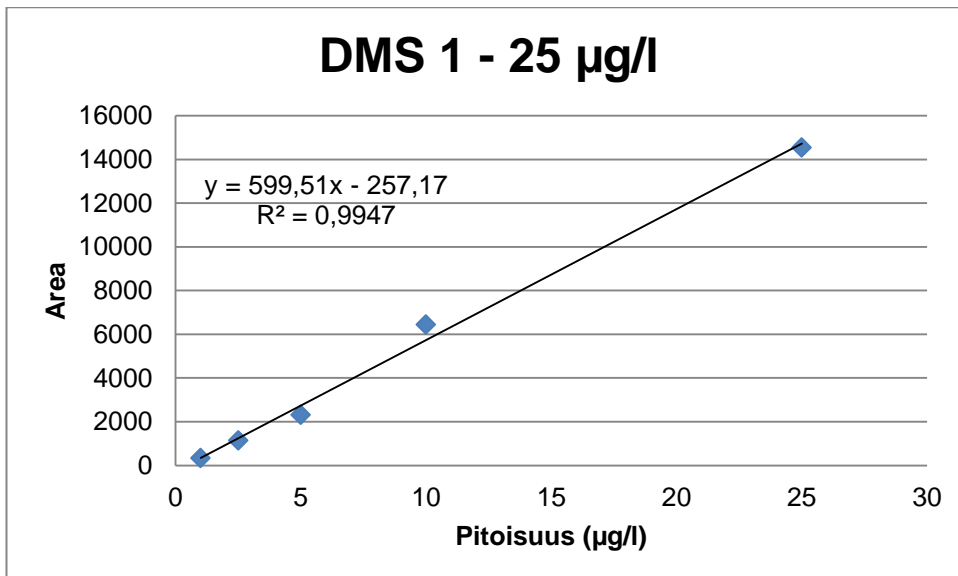
Yleisellä tasolla opinnäytetyön tavoite saavutettiin – rikkiyhdisteille saatiin kehitettyä pohja lopulliselle analyysimenetelmälle, joka voidaan tulevaisuudessa optimoida ja validoida. Kehitetty menetelmä voidaan myös tulevaisuudessa siirtää termodesorptiosovellukseksi. Opinnäytetyön toteuttaminen oli myös oppimisen kannalta tärkeä prosessi, jonka avulla kursseilla opittuja asioita päästiin soveltamaan käytäntöön. Tästä oli suurta apua erityisesti analyysimenetelmän kehityksessä. Valitettavasti käytännön toteutukselle laboratoriossa ei jäänyt lopulta paljoa aikaa, sillä termodesorptiolaitetta ei saatu käyttöön. Tästä syystä kaikkia mittauksia ei saatu toteutettua halutulla tavalla eikä termodesorptiosovellusta päästy kokeilemaan. Mikäli aikaa olisi ollut enemmän, olisi myös validointimittauksia voitu tehdä enemmän ja saantokokeet olisi voitu tehdä termodesorptiolaitteen toimiessa käyttäen oikeita kenttänäytteitä.

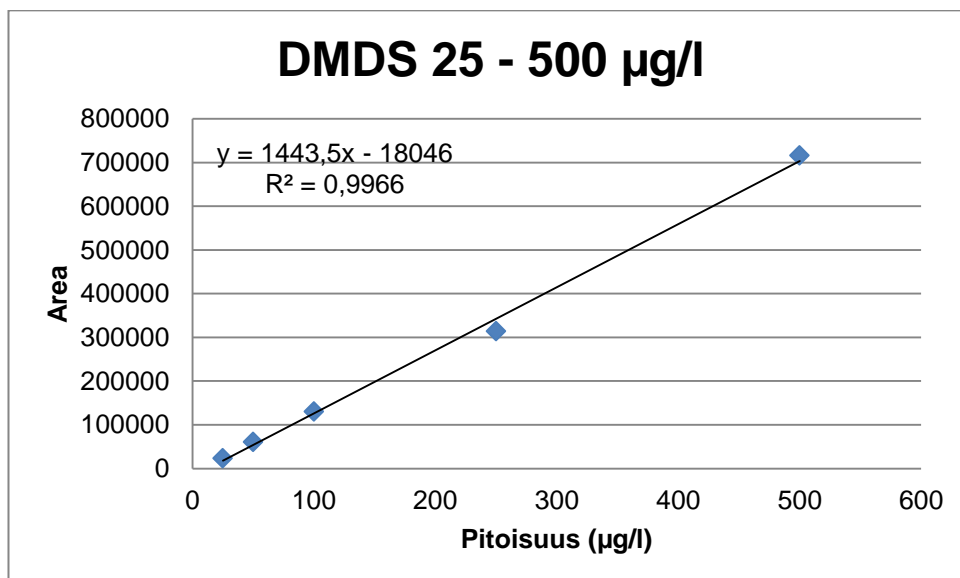
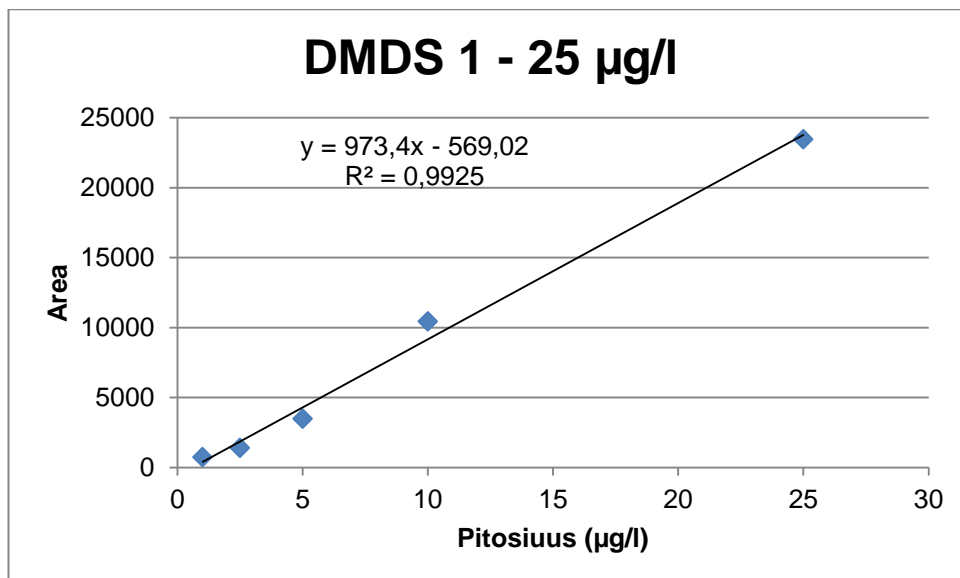
Lähteet

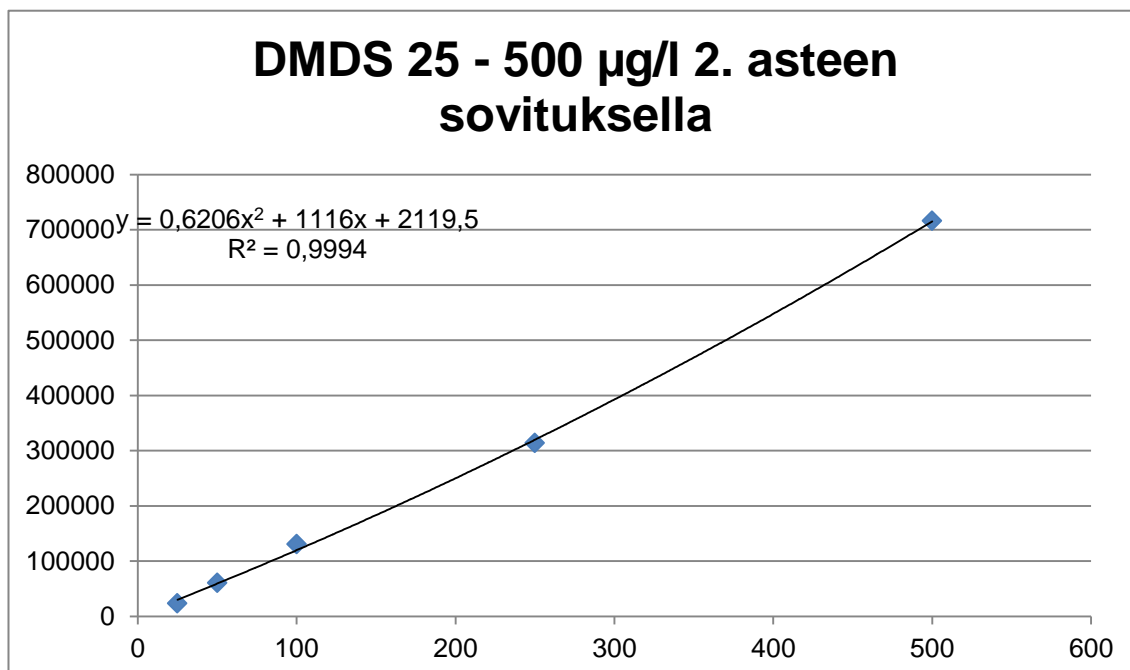
1. Starck, J. et.al. 2008. Työhygienia. Helsinki: Työterveyslaitos.
2. Sosiaali- ja terveysministeriö. Haitalliseksi tunnetut pitoisuudet. Tampere: Sosiaali- ja terveysministeriö. 2012.
3. Työterveyslaitos. Verkkodokumentti. <kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0878.htm>. Luettu 6.5.2015.
4. Työterveyslaitos. Verkkodokumentti. <kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin1586.htm>. Luettu 6.5.2015.
5. Scottish Environment Protection Agency. Verkkodokumentti. <<http://apps.sepa.org.uk/sripa/Pages/SubstanceInformation.aspx?pid=41>>. Luettu 17.4.2015.
6. Environment Protection Agency. Verkkodokumentti. <http://www.epa.gov/chemrtk/hpvis/hazchar/624920_dimethyl%20disulfide_March_2012.pdf>. Luettu 17.4.2015.
7. Työterveyslaitos. Verkkodokumentti. <http://www.ttl.fi/fi/verkkokirjat/Documents/Kemikaalit_jaTyo.pdf>. Luettu 20.4.2015.
8. Markes. Verkkodokumentti. <<http://www.markes.com/Resources/What-is-analytical-thermal-desorption.aspx>>. Luettu 16.4.2015.
9. Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.-6. painos. Helsinki: Edita.
10. Harris, D. Quantitative Chemical Analysis. 8th edition. New York: W.H. Freeman and Company.
11. Stat Trek. Verkkodokumentti. <<http://stattrek.com/regression/residual-analysis.aspx>>. Luettu 4.9.2015.
12. MIKES. Kemian Metrologian Opas. Julkaisu J6/2005. PDF-dokumentti. <http://www.mikes.fi/mikes/Oppaat/j6_05_b5_nettiin.pdf>. Luettu 5.9.2015.
13. US EPA. Method 16A - Determination of Total Reduced Sulfur Emissions From Stationary Sources (Impinger Technique). PDF-dokumentti. <www.epa.gov/ttnemc01/promgate/m-16a.pdf>. Luettu 18.9.2015.

14. US EPA. Method 16C - Determination of Total Reduced Sulfur Emissions From Stationary Sources. PDF-dokumentti. <
<http://www.epa.gov/ttnemc01/promgate/m-16c.pdf>>. Luettu 18.9.2015.
15. Detection of Sulfur Compounds in Natural Gas According to ASTM D5504 with Agilent's Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector (G6603A) on the 7890A Gas Chromatograph. Agilent. PDF-dokumentti. Luettu 21.9.2015.
16. Analysis of Sulfur Compounds In A Petroleum Fraction Using Agilent J&W DB-Sulfur SCD GC Column And Inert Flow Path. PDF-Dokumentti. <
<https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-3108EN.pdf>>. Luettu 21.9.2015.
17. Air Liquide. Verkkodokumentti.
<<http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=59#GeneralData>>. Luettu 22.9.2015.
18. Air Liquide. Verkkodokumentti.
<<http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=42#GeneralData>> Luettu 22.9.2015.
19. Työpaikan ilma. Kemiallisten aineiden mittausmenetelmiä koskevat yleisvaatimukset. SFS-standardi.
20. Kolb, B. & Ettre, L.S. Static Headspace-Gas Chromatography: Theory And Practice. 2nd edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2006.
21. EuraChem. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. 2nd edition, 2014. PDF-dokumentti. <
https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf>. Luettu 15.10.2015.

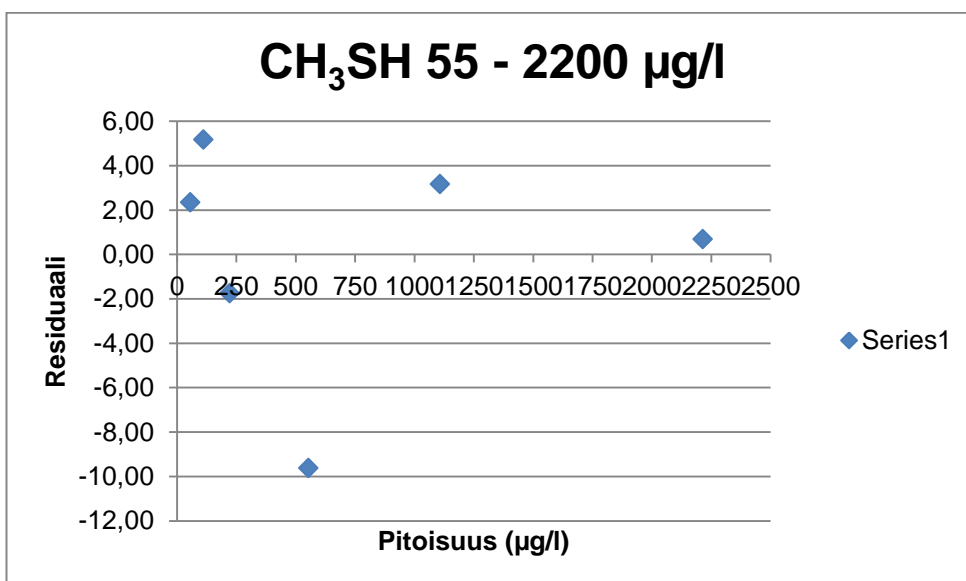
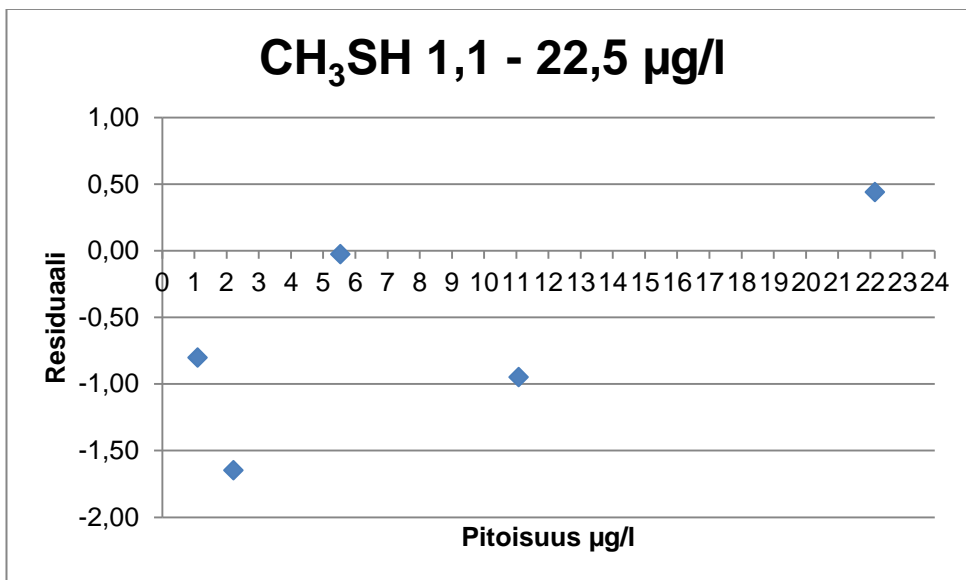
Metyylimerkaptaanin kalibroitaisuorat

Dimetyylisulfidin kalibroitisuus

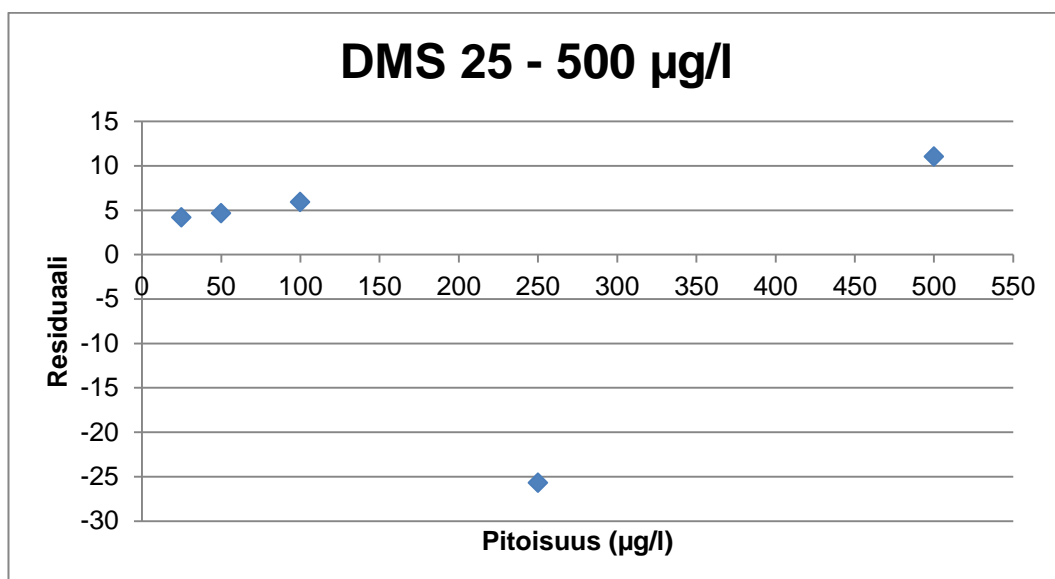
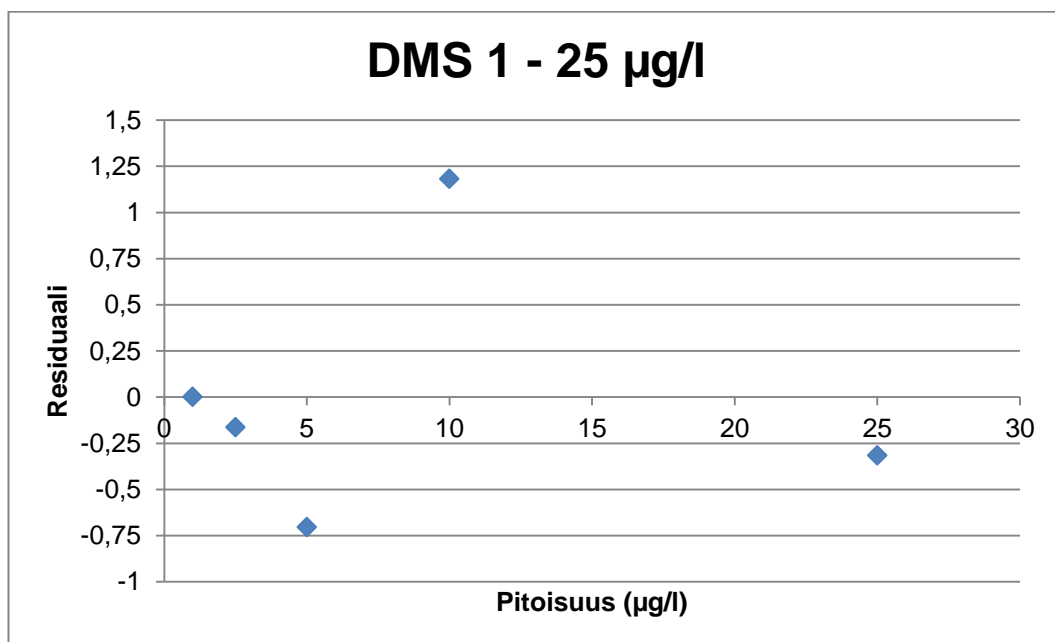
Dimetyylifisulfidin kalibrointisuorat



Liite 4 Metyylimerkaptaanin residuaalikuvaajat



Liite 5 Dimetyylisulfidin residuaalikuvaajat



Liite 6 Dimetyylidisulfidin residuaalikuvaajat

