

VARIAN CP-490 MICRO GC -LAITTEISTON KÄYTTÖÖNOTTO POLTTOTUTKIMUKSESSA

Teemu Soini

Opinnäytetyö
Toukokuu 2012

Laboratorioalan koulutusohjelma
Tekniikan ja liikenteen ala





Tekijä(t) SOINI, Teemu	Julkaisun laji Opinnäytetyö	Päivämäärä 22.5.2012
	Sivumäärä 59	Julkaisun kieli Suomi
	Luottamuksellisuus () saakka	Verkojulkaisulupa myönnetty (X)
Työn nimi VARIAN CP-490 MICRO GC -LAITTEISTON KÄYTTÖÖNOTTO POLTTOTUTKIMUKSESSA		
Koulutusohjelma Laboratorioala		
Työn ohjaaja(t) LEPPÄ-AHO, Jaakko		
Toimeksiantaja(t) VTT, KNIHTINEN, Juha		
Tiivistelmä <p>Työn tavoitteena oli suorittaa käyttöönottovalidointi VTT:lle hankitulle Varianin CP-490 mikrokaasukromatografille. Kaasukromatografien käyttökohteena oli rikkivedyn, karbonyylisulfidin, metyylimerkaptaanin, hiilisulfidin ja dimetyylisulfidin mittaaminen savukaasuista.</p> <p>Käyttöönotto aloitettiin elokuussa 2010. Koko käyttöönottoprosessi koostui yrityksistä saada rikkiyhdisteiden detektori toimimaan tämän kumminkaan onnistumatta. Näin ollen varsinaista validointia ei päästy toteuttamaan. Laite oli huollossa vuosina 2010 ja 2011 kaksi kertaa yhteensä yli seitsemän kuukautta, mutta mitään vikaa ei huoltohenkilökunnan toimesta havaittu. Käyttöönoton yrittäminen lopetettiin elokuussa 2011 laitetoimittajan toimitettua korvaavan laitteen, Agilentin 6850 kaasukromatografina.</p> <p>Kokeellinen osuus koostui yksittäisistä ajoista eri yhdisteillä ja eri pitoisuuksilla. Näitä tehtiin usean kuukauden aikana ja käyttäen eri kantokaasuja detektorilla. Lisäksi vuonna 2011 tehtiin useita sarjoja saman yhdisteen samalla pitoisuudella peräkkäin. Osana kokeellista toimintaa kaasukromatografi kytkettiin VTT:n näytteenottojärjestelmään savukaasunäytteenottoa varten. Lisäksi detektorin toimintaan perehdyttiin syvällisemmin detektorin valmistajan microDMx expert - ohjelmistolla.</p> <p>Ensimmäisenä tehdyt yksittäiset ajot paljastivat herkkyysongelman detektorissa. Tämä saatiin korjattua kantokaasun vaihdolla. Savukaasunäytteenoton tuloksissa ei havaittu pelkistyneitä rikkiyhdisteitä, mutta tämä ei välttämättä ollut kaasukromatografista johtuva seikka. Detektorin ohjausohjelmistolla tehdyt kokeet osoittivat, että vaihtojännitteen valinnalla on merkittävä vaikutus saavutettavaan herkkyyteen. Sarjatesteissä havaittu vasteen hiipuminen jäi ilman tyhjentävää selitystä, ja se olikin syy detektorin hylkäämiselle.</p>		
Avainsanat (asiasanat) Kaasukromatografia, validointi, rikkiyhdisteet		
Muut tiedot		



Author(s) SOINI, Teemu	Type of publication Bachelor's Thesis	Date 22.5.2012
	Pages 59	Language Finnish
	Confidential () Until	Permission for web publication (X)
Title THE COMMISSION OF THE VARIAN CP-490 MICRO GAS CHROMATOGRAPH IN COMBUSTION RESEARCH		
Degree Programme Laboratory Sciences		
Tutor(s) LEPPÄ-AHO, Jaakko		
Assigned by VTT Technical Research Centre of Finland, KNIHTINEN, Juha		
Abstract <p>The goal of this thesis was to commission and validate the Varian CP-490 micro gas chromatograph that was purchased by VTT Technical Research Centre of Finland. The intended use for the gas chromatograph (GC) was the measurement of the following reduced sulfur compounds from flue gases: hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, methyl mercaptan, carbon disulfide and dimethyl sulfide.</p> <p>The commission began in August 2010. The whole process constituted of attempts to get the detector for the sulfur compounds to work, but without any success. Therefore the validation itself could not be performed. The GC was serviced twice during the years 2010 and 2011 for a total time of ca. seven months, but no fault was found. The attempts for commission were terminated in August 2011 when the supplier delivered a replacement unit, the Agilent 6850 GC.</p> <p>The experimental part of the thesis constituted of single runs of different compounds at different concentrations. These were performed during the course of several months using different drift gases with the detector. In addition several sequences of multiple runs with the same compound at the same concentration were made in 2011. As a part of the experimental work the GC was connected to the gas sampling system at VTT for sampling the flue gas. The functioning of the detector was also investigated using the manufacturer's microDMx expert -software.</p> <p>The single runs revealed an issue with the detector sensitivity, but this was remedied by a correct drift gas selection for the detector. No reduced sulfur compounds were detected when sampling the flue gas, but this could not be attributed to the GC. The experiments with the software revealed that the separation voltage of the detector greatly affects the sensitivity. The fading response that was noticed during the sequence runs could not be resolved, and that was the reason for rejecting the detector.</p>		
Keywords Gas chromatography, validation, sulfur compounds		
Miscellaneous		

SISÄLTÖ

1 JOHDANTO.....	5
1.1 Teknologian tutkimuskeskus VTT.....	5
1.2 Opinnäytetyön lähtökohdat.....	5
1.3 Opinnäytetyön tavoitteet.....	6
2 YLEISIMPIÄ POLTTOTEKNIIKOITA	6
2.1 Leijupoltto	6
2.1.1 Yleistä	6
2.1.2 Kerrosleiju	8
2.1.3 Kiertoleiju	8
2.2 Arinapoltto	9
3 MENETELMIEN VALIDOINTI.....	10
3.1 Validointi osana laboratorion laatujärjestelmää	10
3.2 Validoinnin toteutus.....	10
3.2.1 Suunnittelu	10
3.2.2 Validointiparametrit.....	11
3.2.3 Dokumentointi ja seuranta	14
4 KAASUKROMATOGRAFIA	15
4.1 Historia ja esittely.....	15
4.2 Erottumisen periaatteet.....	17
4.3 Kaasujärjestelmät.....	19
4.4 Injektorit.....	22
4.5 Kolonnit	26
4.5.1 Pakatut kolonnit.....	26
4.5.2 Kapillaarikolonnit	27
4.6 Laitteisto – detektorit.....	28

	2
4.6.1 Lämmönjohtokykydetektori (TCD).....	28
4.6.2. Differential mobility detector (DMD).....	30
4.6.3 Muita detektoreja	32
4.7 Tiedonkäsittely	33
5 KAASUKROMATOGRAFIN KÄYTTÖÖNOTTO	35
5.1 Varian CP-490:n esittely	35
5.2 Käytetyt laitteet ja menetelmät	38
5.3 Kokeet aikavälillä elokuu 2010 – marraskuu 2010.....	39
5.4 Kokeet aikavälillä maaliskuu 2011 – toukokuu 2011	42
5.5 Kokeet aikavälillä heinäkuu 2011 – elokuu 2011	44
6 YHTEENVETO	45
LÄHTEET.....	47
LIITTEET	49
Liite 1. Dimetyylisulfidin kromatogrammi.....	49
Liite 2. Tehtaan testikromatogrammi	50
Liite 3. Riikivedyn ja metyylimerkaptaanin vaste virityksen jälkeen.....	51
Liite 4. Dimetyylisulfidin kromatogrammi huollon jälkeen.....	53
Liite 5. Rikkivetykromatogrammien vertailu	54
Liite 6. Kaksi kromatogrammia polttokokeista	55
Liite 7. Absorptiospektri DMD:n kantokaasusta	56
Liite 8. Toistokokeiden tuloksia.....	57

KUVIOT

KUVIO 1. Kaaviokuva kerros- ja kiertoleijureaktoreista.....	7
KUVIO 2. Signaali/kohina -suhteen määrittäminen graafisesti.....	11
KUVIO 3. Kaavakuva kaasukromatografista	16
KUVIO 4. Tyypillinen kuvaaja pohjan korkeudesta lineaarisen virtausnopeuden funktiona eri kantokaasuilla	21
KUVIO 5. Yksinkertaistettu pakatun kolonnin injektorin	22
KUVIO 6. Jakoinjektorin rakenne	24
KUVIO 7. Periaatekuva Rheodyne-injektorista	25
KUVIO 8. Lämmönjohtokykydetektorin rakenne	29
KUVIO 9. Esimerkki vastuslankojen kytkennästä lämmönjohtokykydetektorissa.....	30
KUVIO 10. DMD:n toiminta ja rakenne	31
KUVIO 11. Piikin alkua- ja loppukohtien tunnistaminen.....	34
KUVIO 12. CP-490:n moduuli avattuna	36
KUVIO 13. CP-490:n lämmönjohtokykydetektorin ja injektorin	37
KUVIO 14. CP-490:n DMD ilman kotelo	38
KUVIO 15. Lineaarisen alueen määrittäminen dimetyylisulfidille	40
KUVIO 16. Kompensaatiojännitteen skannaus	43

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Suositellut kantokaasut detektorityypeittäin.....19

1 JOHDANTO

1.1 Teknologian tutkimuskeskus VTT

VTT perustettiin vuonna 1942 (VTT:n historia: 1940-luku) ja se on nykyään Pohjois-Euroopan suurin soveltavaa tutkimusta tekevä moniteknologinen organisaatio. Sen liikeideana on tuottaa kansainvälistä kilpailukykyä lisääviä tutkimus- ja innovaatiopalveluita yrityksille, yhteiskunnalle ja muille asiakkaille. Näin luodaan edellytyksiä yhteiskunnan kestäväälle kehitykselle, työllisyydelle ja hyvinvoinnille. (VTT-katsaus 2011 2012, 3–5.)

Yksi keskeinen tutkimusalue VTT:llä on bioenergia. Bioenergian tutkimus kattaa koko energiantuotannon kaaren aina polttoaineen tuottamisesta varsinaisen polton kautta syntyvän jätteen käsittelyyn. Voimalaitosmittakaavassa tapahtuvan bioenergian tuottamisen lisäksi VTT:llä tutkitaan myös biopolttonesteiden sekä polttokennojen käyttöä mm. liikenteen tarpeisiin. Kaiken kaikkiaan bioenergian parissa VTT:llä työskentelee n. 140 tutkijaa. (Bioenergia ja biopolttoaineet.)

1.2 Opinnäytetyön lähtökohdat

Tietoa polttoprosessin toimivuudesta tutkimuksen käyttöön saadaan kaasukoostumusta mittaamalla. Yksi mielenkiinnon kohteena oleva yhdisteryhmä on pelkistyneet rikkiyhdisteet (TRS). Syynä kiinnostuksen lisääntymiseen ovat tulevaisuudessa yleistyvät kombivoimalaitokset, joissa polttoaineesta tuotetaan palavaa kaasua käsittelemällä sitä ali-ilmaisissa olosuhteissa (Raiko, Saastamoinen, Hupa & Kurki-Suonio 2002, 360). Ali-ilmaiset olosuhteet ovat otolliset pelkistyneiden rikkiyhdisteiden syntymiselle, ja näiden merkityksestä prosessille halutaan lisää tietoa. Tällaisia olosuhteita syntyy myös perinteisemmissä leijupolttoaktoreissa, missä ilmavaiheistusta käytetään hillitsemään esim. NO_x-päästöjä. Tulipesän kaasukoostumus on tärkeää tuntea sen olosuhteita mallinnettaessa, ja rikkiyhdisteiden käyttäytyminen on osaltaan vaikuttamassa tähän koostumukseen.

1.3 Opinnäytetyön tavoitteet

Opinnäytetyön tavoitteena on saattaa VTT:lle hankittu Varianin CP-490 mikrokaasukromatografi käyttökuntoon siten, että sillä onnistuu rikkivedyn, karbonyylisulfidin, metyylimerkaptaanin, hiilisulfidin ja dimetyylisulfidin määrittäminen savukaasuista. Keskeinen osa tätä käyttöönottoa on kaasukromatografille tehtävä validointi, jotta saataisiin oleellinen tieto menetelmän suorituskyvystä ja rajoituksista.

Pelkistyneiden rikkijyhdisteiden määrittämiseen kaasukromatografi sisältää DMD:n (differential mobility detector). Tällainen detektori (ilmainen) on aivan uudenlainen kaasukromatografiassa, ja muissakin sovelluksissa sitä on käytetty vasta 1990-luvulta alkaen. Detektori on ensimmäinen laatuaan Suomessa, ja maailmallakin se on harvinaisuus. Tämä asettaa työlle omat hankaluutensa, sillä kokemuseräistä tietoa on hyvin niukasti saatavilla.

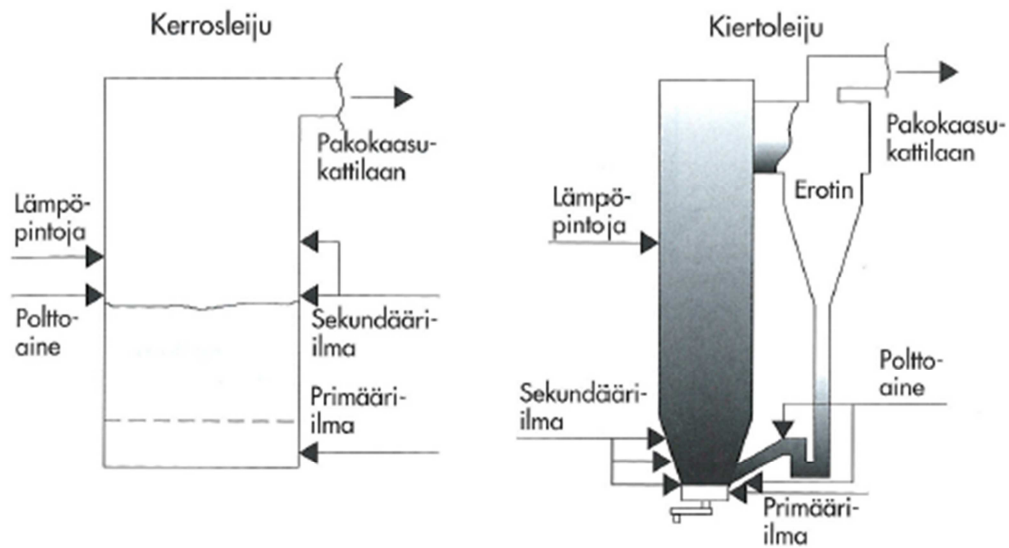
2 YLEISIMPIÄ POLTTOTEKNIIKOITA

2.1 Leijupoltto

2.1.1 Yleistä

Leijupoltossa polttoaine poltetaan leijutilassa olevan petimateriaalin, yleensä hiekan, päällä. Tekniikka kehittyi kaupalliselle asteelle 1970-luvulla, ja Suomi on ollut jo pitkään maailman johtavia maita tässä kehityksessä. Leijupolton etuina muihin polttotekniikoihin nähden ovat laaja polttoainekirjo, halpa rikinpoisto sekä alhaiset NO_x :n ja palamattomien yhdisteiden päästöt. Polttoaineen nopeat laatuvaihtelut eivät ole ongelma prosessin toimivuuden kannalta, ja leijupoltto soveltuukin erinomaisesti niiden polttoaineiden polttoon, joita olisi hankalaa tai mahdotonta polttaa muilla tekniikoil-

la. (Raiko ym. 2002, 490). Kaaviokuva kerros- ja kierto-leijureaktoreista on esitetty kuviossa 1.



KUVIO 1. Kaaviokuva kerros- ja kierto-leijureaktoreista (Raiko ym. 2002, 491)

Puhallettaessa kaasua reaktorin arinan lävitse sopivalla nopeudella saavutetaan petimateriaalin leijutila. Pienintä kaasun virtausnopeutta jolla leijutila voidaan saavuttaa, kutsutaan minimileijutusnopeudeksi u_{mf} . Maksimileijutusnopeuden u_t puolestaan määrittelee petimateriaalin vapaa putoamisnopeus eli terminaalinopeus. Ylitettäessä terminaalinopeus yhä suurempi osa hiukkasista poistuu reaktorista kaasun mukana. (Mts. 491).

Petimateriaaleilla saavutettavat leijutilat voidaan Geldartin mukaan jakaa neljään eri luokkaan petimateriaalin hiukkaskoon ja hiukkasten sekä leijutuskaasun tiheyksien eron perusteella. "Jauhemainen" (C) leijutila esiintyy mm. jauhoilla ja talkilla. Leijutilan saavuttaminen on tämänkaltaisilla aineilla vaikeaa sähköisten ja muiden kuin kaasun aiheuttamien voimien takia. "Nestemäinen" (A) leijutila saavutetaan helposti suhteellisen pienikokoisilla tai -tiheyksisillä hiukkasilla. Petimateriaalin kuplinta alkaa vasta minimileijutusnopeuden selvästi ylittyessä, ja muodostuvat kuplat ovat kooltaan pieniä (n. 10 cm). "Hiekkamainen" (B) leijutila esiintyy tyypillisesti halkaisijaltaan 50 – 500 μm :n hiukkasilla. Kuplia alkaa muodostua heti minimileijutusnopeuden ylittyessä, ja leijuminen on tehokasta. Suurilla hiukkasilla esiintyvää leijutilaa kutsutaan "sykki-

väksi” (D). Tarvittava leijutuskaasun nopeus on huomattava, ja leijumisen hallinta on hankalaa kuplien suuren koon takia. (Mts. 493–494).

2.1.2 Kerrosleiju

Yleisin petimateriaalivaihtoehto kerrosleijupoltossa on hiekka tai kalkkikivi. Materiaalin keskikoko on n. 1 mm halkaisijaltaan, joka mahdollistaa 1–3 m/s leijutusnopeuden käytön. Syntyvä leijutila on tällöin Geldartin jaottelun mukaan laadultaan ”hiekkamainen”. Palamisilmasta tuodaan n. puolet arinan kautta, ja loput leijukerroksen yläpuoliseen jälkipalotilaan. Tällä on suotuisa vaikutus polton NO_x-päästöihin. (Raiko ym. 2002, 490; 500). Reaktorin poikkipinta-alaa kohden saavutettava polttoaineteho on enimmillään n. 3 MW/m², mutta tähän vaikuttavia asioita on lukuisia. Käytännössä tieto tällä saralla on kokemuseräistä. (Mts. 504).

2.1.3 Kiertoleiju

Kun leijutusnopeus lähestyy terminaalinopeutta, aikaisemmin selvä raja leijukerroksen ja kaasun välillä häviää. Samalla kuplien muodostus lakkaa, ja leijutila muuttuu turbulentiksi. Kaasun nopeutta yhä nostettaessa petimateriaalin hiukkashävikki kasvaa, joten kiintoainemateriaalin säilyttämiseksi järjestelmässä pitää kaasuvirtaan reaktorin jälkeen asentaa kiintoaine-erotin, kuten sykloni. Kiertävä petimateriaali on yleensä alle 0,5 mm:ä halkaisijaltaan, ja kaasun nopeus n. 8–10 m/s. Saavutettava polttoaineteho neliometriä kohden on kiertoleijulla jopa kaksinkertainen kerrosleijuun verrattuna. Lisäksi mahdollinen polttoainevalikoima on laajempi päästöjen ollessa silti alhaisemmalla tasolla. Toisaalta kiertoleiju on kerrosleijua monimutkaisemman rakenteensa takia kalliimpi rakentaa. (Raiko ym. 2002, 490–491).

2.2 Arinapoltto

Arinakattilassa polttoaine syötetään arinan päälle. Arinan rakenne riippuu polttoaineesta ja kattilan koosta, mutta yleisesti ne voidaan jakaa seuraaviin luokkiin: kiinteä taso- ja viistoarina, mekaaninen viistoarina, ketjuarina sekä erikoisarinat mm. jätteenpolttoon. Palamiseen tarvittava ilma syötetään yleensä kahdessa vaiheessa. Primaari-ilma johdetaan tulipesään arinan alta, ja sekundääri-ilma tulipesän seiniltä. Tulipesä voidaan rakentaa joko myötävirta- tai vastavirtaperiaatteella toimivaksi. Vastavirtaperiaatetta käytetään, jos polttoaineen kosteuspitoisuus on suuri tai se syttyy huonosti. Vastaavasti myötävirtaperiaate sopii paremmin polttoaineille, jotka syttyvät nopeasti tai sisältävät paljon pyrolysoituvia yhdisteitä. Palamisen jälkeen polttoaineen sisältämä tuhka poistuu pääosin arinan läpi. Tuhkan sisältämä palavien ainesosien määrä saattaa olla merkittävästi suurempi kuin leijukerrospoltoissa. (Raiko ym. 2002, 399–403).

Polttoaineen palaminen arinalla voidaan jakaa seuraaviin vaiheisiin: kosteuden poistuminen, pyrolyysi ja haihtuvien palaminen sekä viimeisenä jäännöshiilen palaminen. Erityisesti biopolttoaineilla kosteus voi olla hyvinkin suuri, joten suuri osa arinan pinta-alasta on varattava polttoaineen kuivatukseen. Biopolttoaineilla on myös suuri pyrolyysivaiheessa palavien haihtuvien aineiden määrä, jopa 70 % kuiva-aineen lämpösisällöstä. Viimeisenä palaa polttoaineen jäännöshiili, joka on vaiheista hitain. Jäännöshiilen palamista voidaan kiihdyttää polttoaineen palakokoa pienentämällä, mutta lämpötilan nostoa olisi vältettävä tuhkan sulamisongelmien vuoksi. (Mts. 393–395).

3 MENETELMIEN VALIDOINTI

3.1 Validointi osana laboratorion laatu järjestelmää

Laboratorioissa tehdään miljoonia analyyskejä päivittäin ympäri maailman. Useat alat, kuten lääketiede, ympäristöanalytiikka, metallurgia ja rikostekninen tutkimus luottavat analyysien oikeellisuuteen. Tulos, johon ei voida luottaa on arvoton. Niinpä tuloksen oikeellisuudesta on oltava selvä käsitys. Keskeisin asia tulosten pätevyuden varmistamisessa on tulosten saamisessa käytettyjen menetelmien validointi. (The Fitness for Purpose of Analytical Methods 1998, 4.)

Validointi on prosessi, missä varmistetaan menetelmän soveltuvuus käyttötarkoitukseensa. Samalla saadaan tietoa menetelmän käytännön suorituskyvystä. (Mts. 3). Kriteerit suorituskyvyn arvioimiseen voivat tulla mm. laboratoriolta itseltään, asiakailta tai viranomaisilta. Validointi on olennaisin keino parantaa menetelmän antamien tulosten luotettavuutta. (Teräsahde & Manninen 1997, 1.)

Käytännössä validointiprosessi koostuu erilaisista testeistä, joilla testataan mm. menetelmän spesifisyyttä, tarkkuutta herkkyyttä ja mittausaluetta. Tulokset johtopäätöksineen kirjataan ylös ja arkistoidaan. Kun saatuja tuloksia arvioidaan, on hyvä pitää mielessä alussa asetetut tavoitteet, joiden olisi oltava realistisia. Validoinnin jälkeen menetelmää seurataan jatkuvasti, jotta mahdolliset poikkeamat havaitaan mahdollisimman aikaisessa vaiheessa. (Mts. 1.)

3.2 Validoinnin toteutus

3.2.1 Suunnittelu

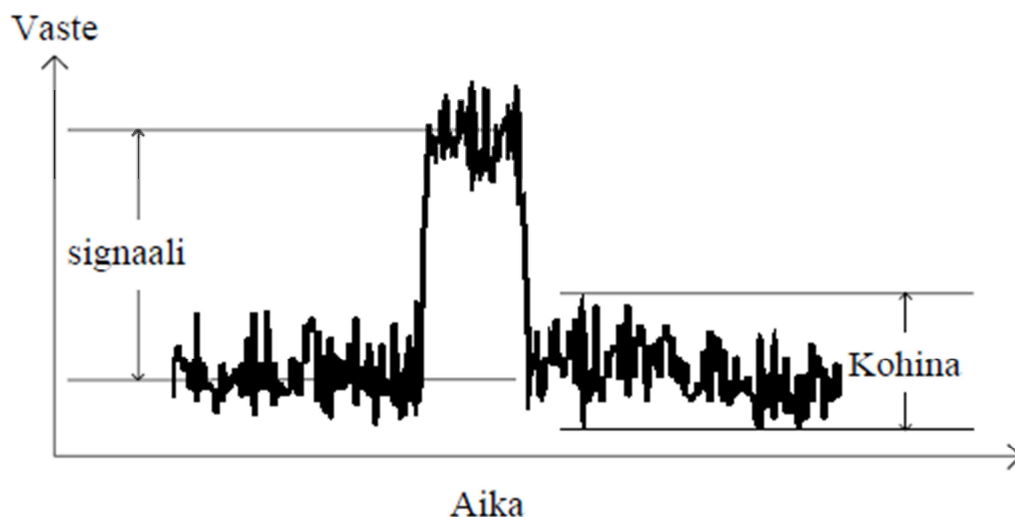
Ennen validoinnin aloitusta on tunnistettava menetelmän luotettavuuden kannalta oleelliset parametrit. Validoinnin laajuuteen vaikuttaa huomattavasti se, kuinka laajasti käytetty menetelmä on. Kaikkein laajin validointi tulee kyseeseen vain itse kehi-

tetyille menetelmille. Useimmissa tapauksissa laboratoriossa otetaan jo tunnettu menetelmä tai jokin tietty laite käyttöön, jolloin suppeampikin validointi on riittävä. Jo tunnettua menetelmää validoitaessa tulisi kattaa ainakin seuraavat validointiparametrit: toteamis- ja määrittäysraja, lineaarisuus ja mittausalue, tarkkuus, toistettavuus, herkkyys sekä mittausepävarmuus. (Teräsahde & Manninen 1997, 18–20; The Fitness for Purpose of Analytical Methods 1998, 9.)

3.2.2 Validointiparametrit

Toteamisraja

Toteamisraja kertoo pienimmän mahdollisen analyytin pitoisuuden, mikä menetelmällä on mahdollista havaita näytteestä. Toteamisrajan määrittäminen perustuu nollanäytteelle suoritettuihin rinnakkaismäärittäksiin. Rinnakkaismäärittäksistä lasketaan keskihajonta, joka kerrotaan kolmella. (Teräsahde & Manninen 1997, 9.) Validoitaessa kromatografisia menetelmiä toteamisraja voidaan myös laskea kromatogrammin signaali/kohina -suhteesta. Signaalin arvona käytetään analyytin piikin korkeutta, ja kohinan arvona suurinta vaihteluväliä. Näiden suhteen tulisi olla toteamisrajalla vähintään kolme. (Mts. liite 1 5/8.) Menetelmää on havainnollistettu kuviossa 2.



KUVIO 2. Signaali/kohina -suhteen määrittäminen graafisesti (Teräsahde & Manninen 1997, liite 1 5/8)

Määrittäjäraja

Määrittäjärajalla tarkoitetaan pienintä analyysin pitoisuutta, joka voidaan määrittää näytteestä hyväksyttävällä tarkkuudella. Määrittäjärajan laskemisessa voidaan hyödyntää nollanäytteen rinnakkaismäärittäjärajojen keskihajontaa. Kun toteamisrajan saamiseksi keskihajonta kerrottiin kolmella, voidaan se määrittäjärajan tapauksessa kertoa halutusta epävarmuudesta riippuen 5–14:lla. (Teräsahde & Manninen 1997, 11; The Fitness for Purpose of Analytical Methods 1998, 19.) Kromatografiassa määrittäjärajan laskemiseksi signaali/kohina -suhdetta voidaan käyttää samalla tavalla kuin toteamisrajan kanssa, mutta suhteen tulisi olla vähintään 10 (Teräsahde & Manninen 1997, liite 1 5/8.)

Lineaarisuus

Lineaarinen alue on se alue, jossa vaste on lineaarinen suhteessa konsentraatioon. Lineaarinen alue voidaan määrittää valmistamalla sarja eri pitoisuuksisia näytteitä, jotka analysoidaan. Piirtämällä analyysitulokset konsentraation funktiona voidaan saadusta kuvaajasta katsoa lineaarinen alue silmämääräisesti. Näytteiden määrään vaikuttaa haluttu alueen määrittäjärajojen tarkkuus, mutta niitä tulisi olla vähintään 10 nollanäytteen lisäksi. (The Fitness for Purpose of Analytical Methods 1998, 20–21.)

Mittausalue

Lineaarisuusmittauksesta saatujen tulosten perusteella voidaan määrittää mittausalue. Alueen alarajalla rajoittava tekijä on lisääntyneet epävarmuudet, ja ylärajalla laitteen tai menetelmän rajoitukset. Mittausalueen ei siis tarvitse sijoittua pelkästään lineaariselle alueelle, jos haluttu tarkkuus ja täsmällisyys voidaan saavuttaa sen ulkopuolella. Kalibrointikäyrän toistettavuuteen tulisi tosin kiinnittää erityistä huomiota lineaarisen alueen ulkopuolella työskenneltäessä. (Mts. 20–21.)

Tarkkuus

Tarkkuus kuvaa, kuinka lähellä saatu tulos on oikeaa tuntematonta tulosta. Validoinnissa tarkkuus pyritään määrittämään sekä satunnaisten että systemaattisten vaikutusten suhteen. (Mts. 22.) Satunnaisvirheen suuruutta voidaan arvioida riittävällä määrällä analyysien toistoja, mutta systemaattisen virheen arviointiin vaaditaan useita

erilaisia testejä. Systemaattinen virhe voi aiheutua mm. menetelmän epäspesifisyydestä, väärin suoritetusta kalibroinnista tai kontaminaatiosta. Tarkkuutta arvioitaessa voidaan saatuja tuloksia verrata jo validoidulla ja hyväksytyllä menetelmällä saatuihin tuloksiin tai osallistamalla laboratoriodenvälisiin interkalibrointitutkimuksiin. (Teräsahde & Manninen 1997, 4–5.)

Toistettavuus

Toistettavuudella ilmaistaan pienin odotettavissa oleva tuloksen vaihtelu, kun mittaukset suoritetaan saman tekijän toimesta lyhyen aikavälin sisällä käyttäen samaa laitteistoa samassa laboratorioissa (The Fitness for Purpose of Analytical Methods 1998, 25). Toistettavuutta tutkittaessa mittauksia kumminkin kannattaa hajauttaa useammallekin päivälle, sillä tämä antaa paremman kokonaiskuvan menetelmän rajoista. Jos eri päivien välinen hajonta on kumminkin paljon suurempaa kuin päivän sisällä tehtyjen analyysien hajonta, kertoo tämä sarjojen välisestä todellisesta vaihtelusta. (Teräsahde & Manninen 1997, 6.) Toistettavuus riippuu usein vahvasti mitattavan aineen konsentraatiosta, joten tulos kannattaa ilmaista suhteellisenä keskihajontana kullekin pitoisuusalueelle (The Fitness for Purpose of Analytical Methods 1998, 25).

Herkkyys

Herkkyys kuvaa sitä analyytin pitoisuutta, joka aiheuttaa pienimmän havaittavan eron vasteessa. Toimittaessa lineaarisella alueella herkkyys voidaan määrittää kalibrointisuoran kulmakertoimesta. Jos kalibrointikäyrä on epälineaarinen, on herkkyys kalibrointikäyrän derivaatta pitoisuusalueen keskipisteessä. (Teräsahde & Manninen 1997, 11–13.)

Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on yksittäinen parametri (yleensä standardipoikkeama tai luottamusväli), joka ilmaisee alueen, jolla mittaustulos on tietyllä todennäköisyydellä. Tässä arvioissa otetaan huomioon kaikki lopputulokseen vaikuttavat tekijät. Tällaisia tekijöitä voivat olla mm. mittavälineisiin, kalibrointiin, olosuhteisiin tai näytteenkäsittelyyn liittyvät epävarmuudet. Jokaisen tekijän epävarmuus määritetään, ja lasketaan menetelmän mittausepävarmuus. (The Fitness for Purpose of Analytical Methods

1998, 27.) Esimerkkejä laskuineen on kuvattu mm. Eurachemin oppaassa Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (2000).

3.2.3 Dokumentointi ja seuranta

Validoinnin jälkeen prosessista laaditaan validointiraportti. Raportissa tulee kertoa menetelmän soveltuvuus käyttötarkoitukseensa ja arvio luotettavuudesta validoitujen parametrien avulla. Raporttiin kirjattavia asioita ovat mm.

- menetelmän tavoite ja toteutus
- kriittiset reagenssit ja vertailumateriaalit
- laitteiden toimintakunto
- määritellyt suorituskykyparametrit
- mittausepävarmuuden arviointi
- vertailumittaukset eli pätevyyskokeet
- poikkeustilanteet
- kirjallisuus ja
- vaihtoehtoiset menetelmät. (Jaarinen & Niiranen 2005, 14.)

Validointiprosessin dokumentoinnin lisäksi tulee laatia menetelmäohje. Menetelmäohjeen tarkoituksena on määritellä yksiselitteisesti suoritustapa jolla analyysi tehdään, sillä vaihtelu menettelytavassa on epävarmuustekijä itsessään. (The Fitness for Purpose of Analytical Methods 1998, 37–38.) Menetelmäohjeen pitäisi kattaa ainakin seuraavat kohdat:

- periaate
- sovellusalue
- näytekohtaiset tiedot
- välineistö
- kemikaalit
- analyysilaitteisto
- suorituskohdaiset seikat
- tulosten laskeminen ja käsittely

- työsuojelunäkökohdat ja
- jätteiden käsittely (Jaarinen & Niiranen 2005, 15).

Menetelmän käyttöönoton jälkeen sen suorituskykyä tulee seurata. Yksi suosituista tavoista on analysoida tuntemattomien näytteiden lomassa näytteistä, joilla on tunnettu pitoisuus. Tunnettujen näytteiden analyysitulokset kirjataan erilliselle valvontakortille, jota seuraamalla menetelmän suorituskyvystä saadaan hyvä arvio. (The Fitness for Purpose of Analytical Methods 1998, 35.) Muita keinoja arviointiin ovat nol-lakokeet, tunnetut lisäykset ja toistokokeet (Ehder 2005, 51).

4 KAASUKROMATOGRAFIA

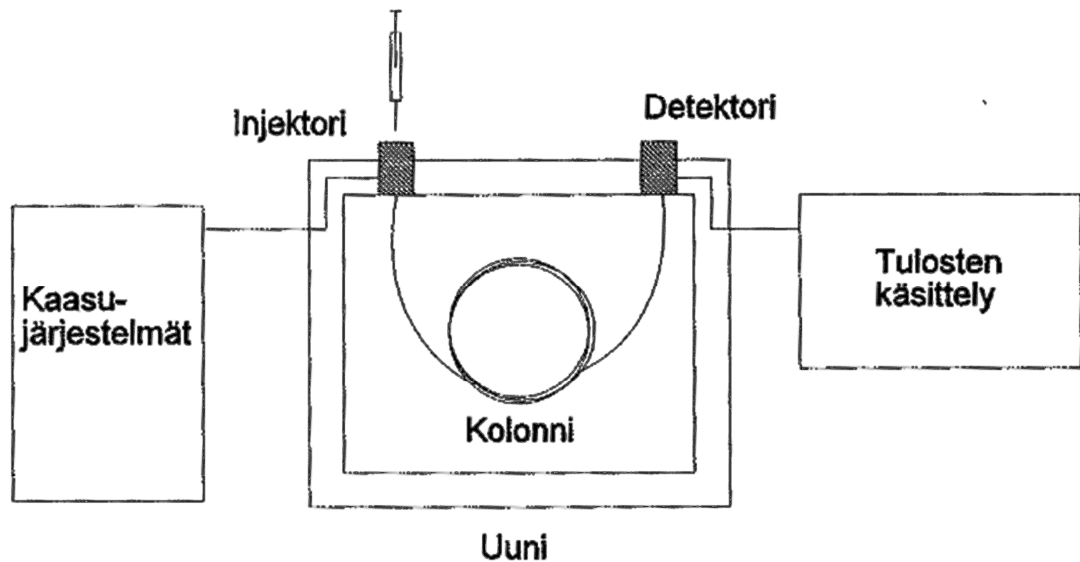
4.1 Historia ja esittely

Kaasukromatografian idea saatettiin alulle vuonna 1941 Martinin ja Syngen julkaisemassa artikkelissa, jossa todettiin seuraavaa:

The mobile phase need not be a liquid but may be a vapour. - - Very refined separations of volatile substances should therefore be possible in a column in which permanent gas is made to flow over gel impregnated with a non-volatile solvent - - (Martin & Synge 1941, 1359.)

Idean esittelemisestä kului kumminkin melkein 10 vuotta ennen tekniikan käyttöönottoa. Vuonna 1950 Martin ja A. T. James esittelivät alustavia tuloksia käyttäen em. tekniikkaa rasvahappojen erotukseen. (Ettre 2000, 11.)

Esitelty tekniikka oli suureksi hyödyksi etenkin Yhdysvaltojen öljyteollisuudelle, joka kamppaili raakaöljyn koostumuksen selvittämiseksi. Kaasukromatografia otettiin nopeasti käyttöön myös muilla aloilla, ja tekniikka koki räjähdysmäisen nopean kehityksen. Tekniikan kehittymistä vauhditti 60-luvulla keksityt kapillaarikolonne ja liekki-ionisaatio-detektorit, jotka yhdessä moninkertaistivat erotuskyvyn ja herkkyyden. (Bartle & Myers 2002, 548–549, 552.)



KUVIO 3. Kaavakuva kaasukromatografista (Jaarinen & Niiranen 2005, 184)

Moderni kaasukromatografialaitteisto on esitetty kuviossa 3 ja se koostuu

- kaasujärjestelmästä
- injektorista
- kolonnista ja uunista
- detektorista
- signaalinkäsittely- ja ohjauselektroniikasta sekä
- tiedonkäsittelyjärjestelmästä.

Kaasukromatografissa inertti kantokaasu, kuten helium, virtaa kaasusylinteristä injektorin ja kolonnin kautta detektorille. Virtausnopeutta säädetään tarkasti, jotta saavutetaan toistettavat retentioajat sekä stabiilit olosuhteet detektorille. Näyte syötetään kaasuvirtaan injektorissa, josta se kulkeutuu kolonniin. Näyte jakautuu kolonnissa liikkuvan ja stationäärifaasin kesken, missä sen eri komponentit erottuvat niiden liukoisuuksien ja höyrynpaineiden perusteella. Kolonnin jälkeen näytteen komponentit saapuvat kantokaasun mukana detektorille. Detektori mittaa näytteen määrän, ja generoi sen perusteella sähköisen signaalin. Tämä signaali syötetään tiedonkeruujärjestelmään, joka voi olla esim. integraattori tai tietokone. Useimmissa tapauksissa tiedonkeruujärjestelmä integroi piikin pinta-alan automaattisesti, suorittaa laskut ja

kromatogrammin mahdollisen tulostuksen sisältäen kvantitatiivisen tuloksen ja komponenttien retentioajat. (McNair & Miller 1998, 14–15.)

4.2 Erottumisen periaatteet

Kun yhdiste injektoidaan kolonniin, osa siitä siirtyy välittömästi stationäärifaasiin, ja osa jää liikkuvaan faasiin. Tätä suhdetta kuvaa jakaantumiskvatio K_C , joka määritellään yhtälön 1 mukaisesti (Jaarinen & Niiranen 2005, 142):

$$K_C = \frac{C_S}{C_M} \quad (1)$$

missä C_S = aineen konsentraatio stationäärifaasissa
 C_M = aineen konsentraatio liikkuvassa faasissa

Jakaantumiskvation arvo on yhdistekohtainen, ja se riippuu lämpötilasta ja stationäärifaasin koostumuksesta (Jennings, Mittlefehldt & Stremple 1997, 10).

Eluoituessaan kolonnin läpi yhdiste viettää osan ajastaan stationäärifaasiin sitoutuneena, ja lopun aikaa liikkuvassa faasissa. Kun yhdiste on osana liikkuvaa faasia, se etenee samalla nopeudella tämän kanssa. Niinpä jokainen näytteessä injektoitu yhdiste viettää saman ajan liikkuvassa faasissa, ja tämä aika voidaan määrittää yhdisteellä, joka tiedetään reagoimattomaksi stationäärifaasin kanssa. Yleinen tähän tarkoitukseen käytetty yhdiste on metaani, joka soveltuu lähes kaikille kolonnityypeille. Yhdisteen stationäärifaasissa viettämän ajan kertoo yhtälö (mts. 10):

$$t'_R = t_R - t_M \quad (2)$$

missä t'_R = todellinen retentioaika
 t_R = retentioaika
 t_M = viiveaika

Heti injektion jälkeen yhdiste on jakautunut vain pienelle matkalle kolonnin. Yhdisteen kulkeutuessa kolonnin läpi tämän matkan halutaan kasvavan mahdollisimman

vähän. Tämän vuoksi on tärkeää, että kaikki yhdisteen molekyyleillä on pieni retentioajan keskihajonta. Kolonnin tehokkuutta mitataan teoreettisten levyjen lukumäärällä, ja se voidaan laskea seuraavalla kaavalla (mts. 10–11):

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 \quad (3)$$

missä N = teoreettisten levyjen lukumäärä
 σ = piikin retentioajan keskihajonta

Laskemisen helpottamiseksi piikin oletetaan noudattavan normaalijakaumaa, ja vielä paremman tarkkuuden saamiseksi piikin leveys mitataan puolikorkeudelta. Retentioajan t_r sijasta käytetään todellista retentioaikaa t'_r , joka antaa realistisemmän lukeman. Tällöin yhtälö 1.3 muuttuu muotoon (mts. 12–13):

$$N_{\text{eff}} = 5,54 \left(\frac{t_R - t_M}{w_h}\right)^2 = 5,54 \left(\frac{t'_R}{w_h}\right)^2 \quad (4)$$

missä N_{eff} = kolonnin tehollinen pohjaluku
 w_h = piikin korkeus sen puolivälistä

Usein kolonnin tehokkuus ilmaistaan käyttäen tehollista pohjan korkeutta H_{eff} (mts. 13):

$$H_{\text{eff}} = \frac{L}{N_{\text{eff}}} \quad (5)$$

missä H_{eff} = kolonnin tehollinen pohjan korkeus

Pienempi tehollisen pohjan korkeus kertoo, että kolonni toimii tehokkaammin, eli yhdisteet erottuvat paremmin. Termiä H_{min} käytetään, jos puhutaan tehollisen pohjan korkeudesta optimiolosuhteissa. (Mts., 13.)

Varsinaisesti yhdisteiden erottumista kuvaa suure resoluutio R_S . Se voidaan määrittää piikkien retentioaikojen ja pohjien leveyden avulla seuraavasti (Jaarinen & Niiranen 2005, 147):

$$R_S = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{0,5(W_{b1} + W_{b2})} \quad (6)$$

missä t_{r2} = yhdisteen nro. 2 retentioaika
 t_{r1} = yhdisteen nro. 1 retentioaika
 W_{b1} = yhdisteen nro. 1 piikin pohjan leveys
 W_{b2} = yhdisteen nro. 2. piikin pohjan leveys

Riittävän suuri resoluutio on tärkeää onnistuneen analyysin kannalta. Arvolla 1,5 yhdisteiden erottuminen on täydellistä. Tätä pienemmillä resoluutioilla yhdisteet eluotuvat ainakin osittain samaan aikaan. Mahdollinen piikkien epäsymmetrisyys kasvattaa resoluutiolle asetettuja vaatimuksia. (Jennings ym. 1997, 19–20.)

4.3 Kaasujärjestelmät

Kantokaasun päätarkoitus on toimia liikkuvana faasina kuljettaen näytteen kolonnin läpi. Kaasun täytyy olla inertti, jotta se ei reagoi kolonnin tai näytteen kanssa. Lisäksi kaasun on oltava yhteensopiva detektorityypin kanssa. (McNair & Miller 1998, 15.)

Kantokaasun lisäksi detektorille tarvitaan omat kaasunsa, yleensä polttoaineeksi tai hapettimeksi liekille tai apukaasuksi kasvattamaan kapillaarikolonnista tulevaa pientä virtausta detektorille sopivaksi (Barry & Grob 2004, 492). Taulukkoon 1 on koottu detektorityypeittäin suositellut kaasuvalinnat.

TAULUKKO 1. Suositellut kantokaasut detektorityypeittäin (Barry & Grob 2004, 493)

Detektori	Kantokaasu	Polttokaasu	Apukaasu
ECD	Typpi; argon – 5 % metaani	-	Typpi; argon – 5 % metaani
ECD	Helium	-	Argon – 5 % metaani
ELCD	Helium; vety	Vety	-
FID	Helium; vety; typpi	Ilma + vety	Typpi; helium; vety
FPD	Typpi; helium	Ilma + vety	Sama kuin kantokaasu
HID	Helium	-	Helium
NPD	Helium; typpi; vety	Ilma + vety	Helium
PID	Helium; vety; typpi	-	Typpi; helium
TCD	Helium; vety	-	Sama kuin kantokaasu

ELCD: electrolytic conductivity detector, HID: helium ionization detector, NPD: nitrogen phosphorus detector, PID: photoionization detector

Erityisesti kantokaasun puhtauteen on kiinnitettävä huomiota, sillä siinä olevat epäpuhtaudet, kuten happi ja kosteus, voivat reagoida kolonnin stationäärifaasin kanssa ja tuhota sen (McNair & Miller 1998, 16). Tarkkaa lämpötilaa tälle reaktiolle ei tiedetä, ja se riippuu myös kolonnin stationäärifaasista. Kumminkin noin 140 °C:n lämpötilassa reaktion voidaan olettaa tapahtuvan varmasti. (Barry & Grob 2004, 506). Kaasussa runsaana esiintyvät hiilivedyt voivat aiheuttaa korkean taustakohinan ionisaatiotodetektoreja käytettäessä (McNair & Miller 1998, 16). Käytännössä epäpuhtauksien tulisi alittaa 1,0 ppm:n raja seuraavien yhdisteiden osalta: happi, vesi, hiilidioksidi, häkä ja hiilivedyt. Detektoreilla käytettävien kaasujen puhtausvaatimukset ovat yleensä tätä pienemmät. (Barry & Grob 2004, 506.)

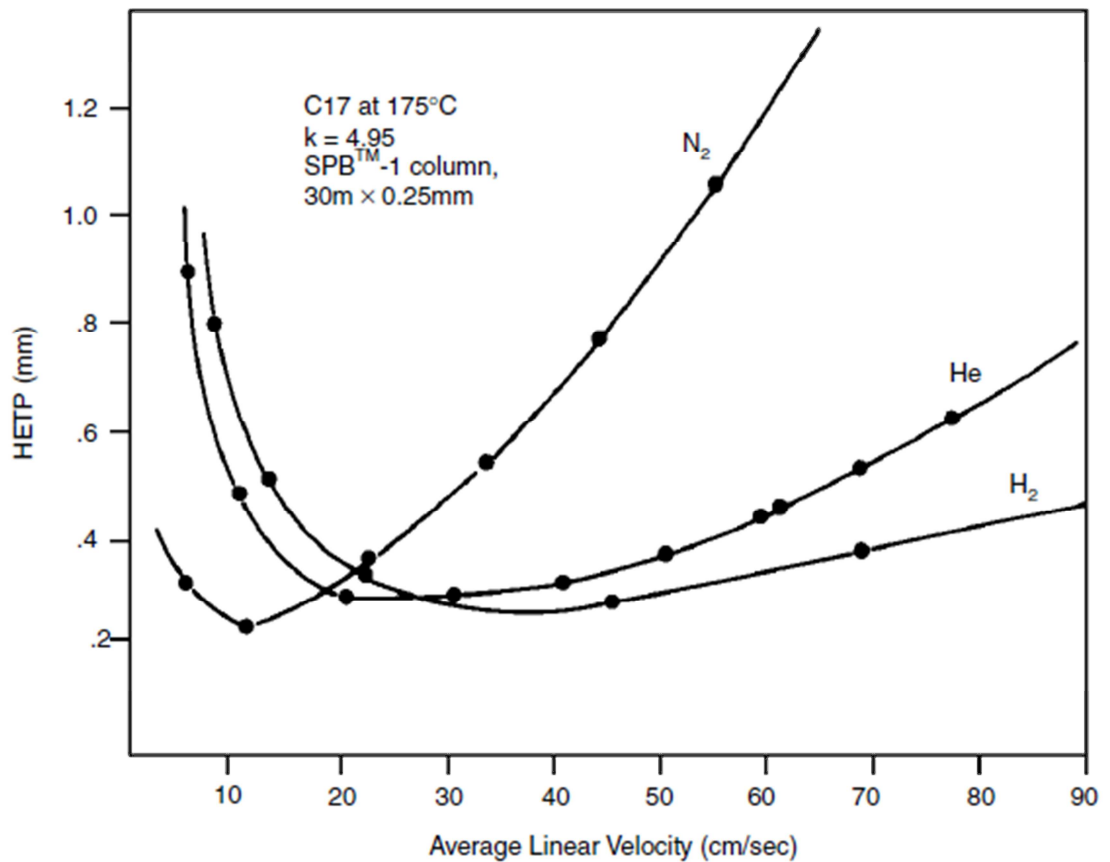
Ensimmäinen vaihe kaasun viemiseksi laitteelle on pulloon asennettava paineenalennin. Tämän on oltava ns. kaksivaiheinen, jotta paineen aleneminen linjassa vältetään pullopaineen laskiessa. Kaasukromatografilla tarvittava paine vaihtelee injektorin ja kolonnin mittojen mukaan, mutta on yleisesti 4–6,3 bar. Linjapaineen pitäisi olla tästä vielä 0,7–1,1 bar korkeampi. (Mts. 512–514.)

Koska painehäviö kolonnin yli muuttuu uunin lämpötilan muuttuessa, tarvitaan jonkinlainen virtaussäädin osaksi laitteistoa. Esimerkiksi paineella 1,7 bar heliumin virtaus tietyllä kolonnilla on 22 ml/min 50 °C:ssa, mutta 10 ml/min 200 °C:ssa. Tämä virtauksen lasku aiheutuu kaasun viskositeetin kasvusta lämpötilan noustessa. (McNair & Miller 1998, 17.) Useat detektorit vaativat tasaisen kaasuvirtauksen, jotta pohjaviiva pysyy stabiilina ja herkkyys yhtenäisenä. Nykyään käytössä olevat elektroniset virtaussäätimet osaavat ottaa nämä muutokset huomioon. Tällaisilla säätimillä voidaan myös kompensoida injektioinnista aiheutuvat pohjaviivan piikit. (Barry & Grob 2004, 496–497.)

Virtausnopeudella ja kantokaasun koostumuksella on suuri merkitys kolonnissa tapahtuvaan erotusprosessiin. Vertailua näiden parametrien vaikutuksesta voidaan tehdä van Deemterin kuvaajien avulla. Kuvaaja piirretään yhtälöstä, joka ilmaisee kolonnin pohjan korkeuden lineaarisen virtausnopeuden funktiona. (Mts, 494.)

$$H \approx A + \frac{B}{u} + Cu \quad (7)$$

Yhtälössä H kuvaa pohjan korkeutta, A pyörrediffuusin vaikutusta, B/u pitkittäistä diffuusiota ja Cu massansiirtoa (Jaarinen & Niiranen 2005, 175).

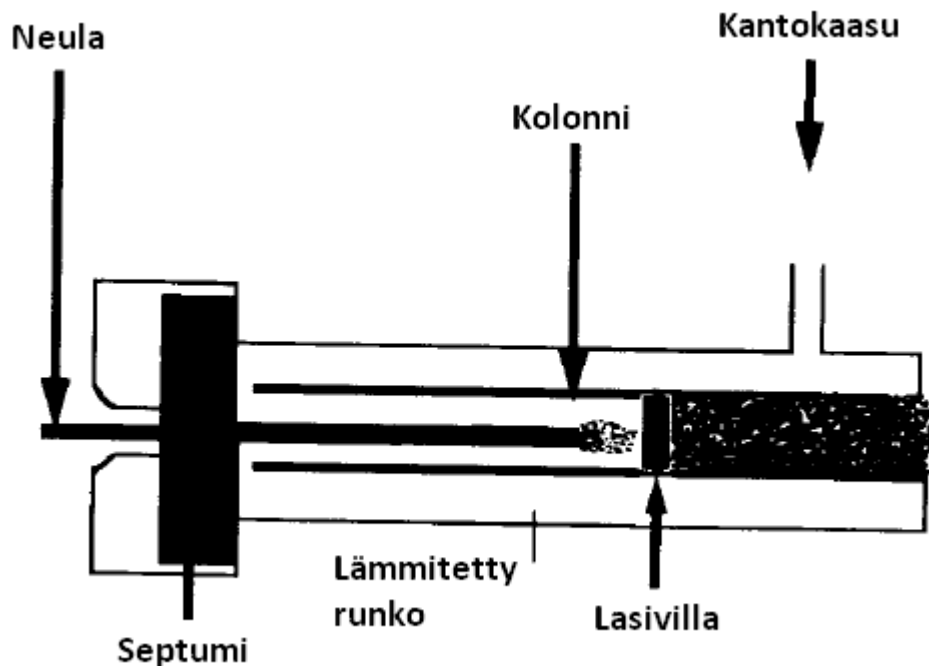


KUVIO 4. Tyypillinen kuvaaja pohjan korkeudesta lineaarisen virtausnopeuden funktiona eri kantokaasuilla (Barry & Grob, 2004, 495)

Kuviosta 4 nähdään, että pienin pohjan korkeus on saavutettavissa tyypellä, joten sitä käytettäessä saavutetaan suurin yhdisteiden erottuminen kolonnissa. Pienin pohjan korkeus ei kuitenkaan ole ainut huomioonotettava asia kantokaasua valitessa, sillä käyrän jyrkkyys vaikuttaa käytettävissä oleviin kantokaasun nopeuksiin. Vaikka tyypellä on saavutettavissa paras erotuskyky, se ei silti ole usein ensimmäinen vaihtoehto sen kapean optimaalisen virtausnopeusalueen takia. Vedyn paras erotuskyky saadaan noin neljä kertaa suuremmalla nopeudella, mistä on etua erityisesti pitkiä kolonneja käytettäessä. (Mts. 494–495.)

4.4 Injektorit

Pakattujen kolonnien kanssa käytetyssä injektorissa ruiskun neula työnnetään sili-koniseptumin läpi. Injektorissa kolonni on asetettu samansuuntaisesti ruiskun kanssa, ja riippuen siitä, kuinka pitkälle kolonni on työnnetty injektoriin, voidaan puhua joko kolonniin injektioista (on-column injection) tai "flash vaporization"-injektioista. Kolonniin injektiossa neulan kärki menee kolonnin sisäpuolelle, ja näyte suihkutetaan suoraan kolonnissa olevaan lasivillaan (kuten kuviossa 5). "Flash-vaporization"-injektiossa kolonnin on vedetty detektorista ulos, jolloin neulan kärki ei mene kolonnin sisäpuolelle. Tällöin on varmistuttava riittävän suuresta kantokaasun virtausnopeudesta, jotta näyte ei pääse kosketuksiin injektorin seinämien kanssa. (McNair & Miller 1998, 82–83.)

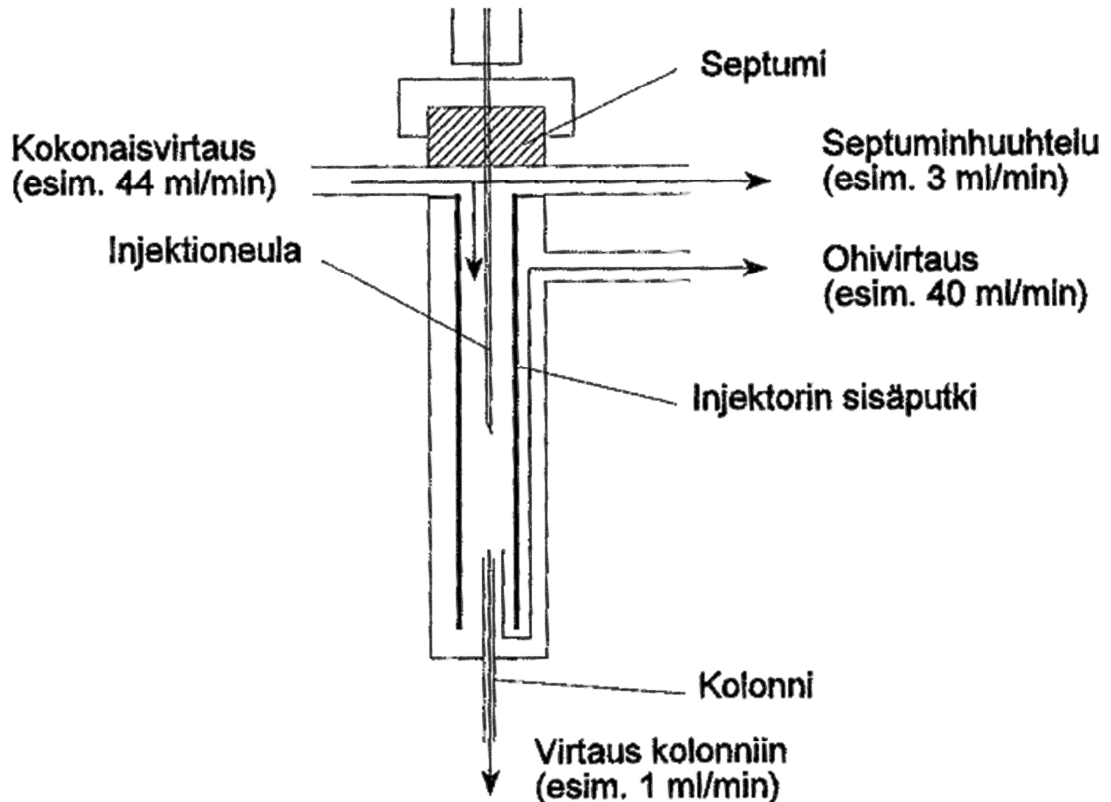


KUVIO 5. Yksinkertaistettu pakatun kolonnin injektori (McNair & Miller 1998, 82, muokattu)

Kapillaarikolonnien kanssa yleisesti käytetyssä jakoinjektiossa pieni määrä (esimerkiksi 1 µl) nestemäistä näytettä ruiskutetaan inertillä lasilla vuorattuun kammioon. Näyte

höyrystyy kammion lämmön vaikutuksesta välittömästi, ja noin 1–2 % siitä kulkeutuu kantokaasun mukana kolonniin. Loput näytteestä huuhdotaan kantokaasulla ulos laitteistosta jakoventtiilin kautta. Koska kolonniin menee näytteestä vain pieni osa, ei sen laimentaminen ole usein tarpeellista. Jopa ”likaisia” näytteitä voidaan injektoida, jos kammioon asetetaan lasivillatuppo keräämään haihtumattomat yhdisteet. Jakoinjektion huono puoli on sen sopimattomuus pienien näytemäärien analysointiin. Injektiotekniikka saattaa myös antaa epäluotettavia tuloksia, jos näytteessä on moolimassaltaan sekä painavia että keveitä yhdisteitä. (Mts. 97–98.) Jakoinjektorin toimintaa on havainnollistettu kuviossa 6.

Jakoinjektorin rakenne pitäisi olla suunniteltu niin, että kammio on riittävän tilava höyrystyneelle näytteelle. Liian pieni tilavuus voi aiheuttaa paineaallon, joka työntää näytettä injektorin kaukasiin nurkkiin tai kylmään septumiin päin. Kammio ei kuitenkaan saa olla liian tilava, jotta näyte huuhtoutuu nopeasti kolonniin. Nämä tavoitteet saavutetaan tekemällä kammiosta tilava, mitä huuhdotaan suhteellisen suurella määrällä kantokaasua. Myös injektorin lämpötilaan on kiinnitettävä huomiota. Jos se on liian matala, ei näytteen höyrystyminen ole riittävän nopeaa, ja tuloksena on leveitä piikkejä. Liian korkea lämpötila voi puolestaan aiheuttaa liian aggressiivisen höyrystymisen, joka johtaa paineaallon syntymiseen. (Jennings ym. 1997, 54–55.)



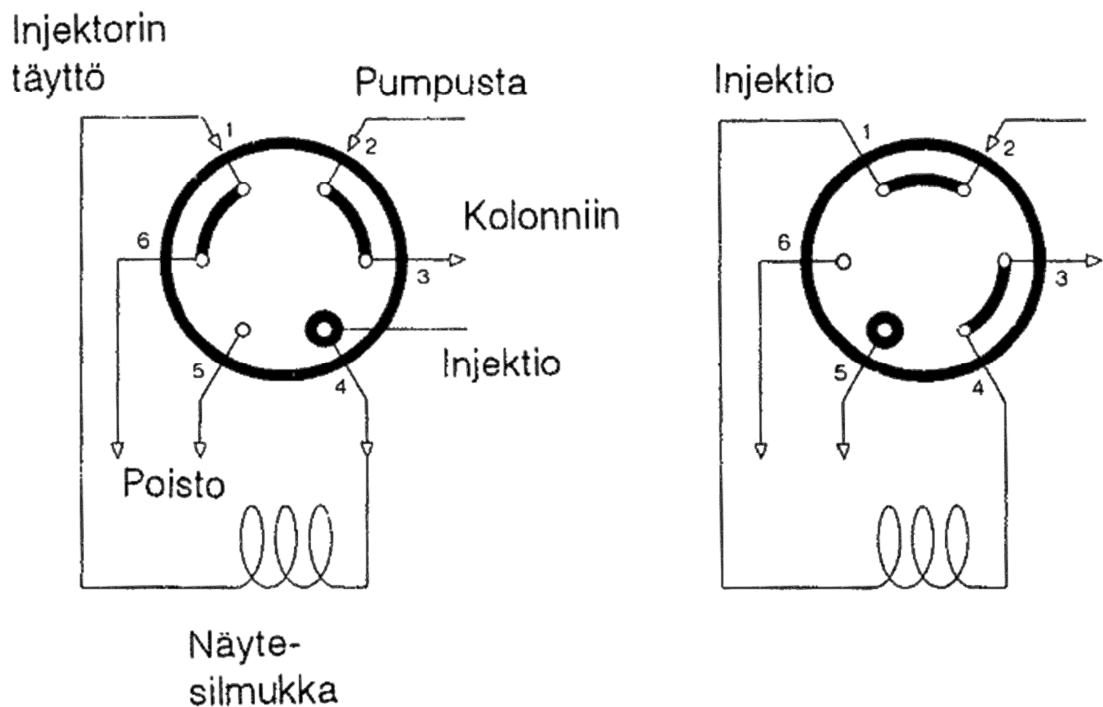
KUVIO 6. Jakoinjektorin rakenne (Jaarinen & Niiranen 2005, 187)

Jakoinjektiota täydentävä injektointitekniikka on suorainjektio, joka voidaan toteuttaa samalla injektorilla kuin jakoinjektiokin. Suorainjektiossa jakoventtiili pidetään näytteen injektion ajan kiinni, jolloin kaikki kammion läpi kulkeva kantokaasu menee kolonniin vieden samalla lähes kaiken näytteen mukanaan. Jakoventtiili avataan vasta näytteen poistuttua injektorista kolonniin, jotta kammio saadaan huuhdeltua näytteen jäämistä. Suorainjektion suurin etu jakoinjektioon verrattuna on kolonniin menevän näytteen määrän moninkertaistuminen. Tätä injektio tekniikkaa käytetäänkin usein lääkeaineiden, ympäristömyrkköjen yms. analysointiin. Suorainjektioilla työskenteleminen on toisaalta hitaampaa, koska käytettävät lämpötilat ovat matalampia, ja näyte on usein laimennettava ennen injektiota. (McNair & Miller 1998, 98–99.)

Suorainjektiossa jakoventtiili avataan, kun kantokaasu on huuhtonut näytekammion noin 1,5 kertaa. Varsinainen aika riippuu paljon injektorin rakenteesta, mutta voi olla esimerkiksi 45 s. Jakoventtiilin aikaisempi avaaminen pienentää piikkien häntimistä, mutta vähentää kolonniin menevän näytteen määrää. Vastaavasti myöhempi avaa-

minen lisää häntimistä, mutta vie enemmän näytettä kolonniin. Koska suorainjektiossa näyte viettää kammiossa paljon pidemmän ajan kuin jakoinjektiossa, voi injektorin lämpötilan pitää matalammalla höyrystymisen kärsimättä. Tällä vältetään muutoin alhaisemmasta kantokaasun virtausnopeudesta aiheutuva paineaallon syntyminen. (Jennings ym. 1997, 60.)

Kaasumaiset näytteet saadaan injektoitua kolonniin käyttämällä Rheodyne-näytesilmukainjektoria kuten kuviossa 7 on esitetty. Injektoriin on liitetty näytesilmukka, johon näyte voidaan imeä, ruiskuttaa tai syöttää paineen alaisena. Näytesilmukoita on saatavilla eri tilavuuksisina, ja sopiva valitaan aina käyttötarkoituksesta riippuen. Jos laitteessa on jo asennettuna jakoinjektori, voidaan kaasunäyte injektoida myös sen kautta kaasutiiviillä ruiskulla. (Braithwaite & Smith 1999, 215.)



KUVIO 7. Periaatekuva Rheodyne-injektorista (Jaarinen & Niiranen 2005, 165)

Suurempihalkaisijaisille kolonneille on käytettävissä pakatuista kolonneista tuttu kolonniin injektio. Siinä koko näyte ruiskutetaan suoraan kolonniin ilman lämmitettyä kammiota. Sen takia likaiset näytteet voivat aiheuttaa tiheämpää huoltotarvetta kolonniin osalta. (Barry & Grob 2004, 465.) On-column-injektori voidaan myös varustaa jäähdytettävällä ja lämmitettävällä vaipalla, mikä parantaa resoluutiota etenkin hel-

posti reagoiville yhdisteille. Tällöin puhutaan cold-on-column-injektorista. (McNair & Miller 1998, 99.)

4.5 Kolonnit

4.5.1 Pakatut kolonnit

Kaasukromatografiassa käytetyt kolonnit voidaan rakenteensa puolesta jakaa kahteen luokkaan: pakattuihin ja kapillaarikolonneihin. Ensimmäisten kaupallisten kaasukromatografioiden kanssa oli mahdollista käyttää vain pakattuja kolonneja. Ne on useimmiten valmistettu ruostumattomasta teräksestä, ja niiden läpimitta on 1/4" tai 1/8". Vähemmän aktiivisia vaihtoehtoja ovat mm. lasi, Teflon, nikkeli tai esimerkiksi Teflonilla päällystetty ruostumaton teräs. (McNair & Miller 1998, 73.) Kolonnien pituudet vaihtelevat käyttötarkoituksen ja materiaalin mukaan, mutta ovat yleisimmin 2–10 metriä (Fowles 1995, 24).

Mahdollisia vaihtoehtoja stationäärifaasiksi ovat nestemäinen ja kiinteä. Käytettäessä nestemäistä stationäärifaasia se on levitettävä kiinteiden partikkelien päälle, joiden on toteutettava seuraavat ehdot: suuri pinta-ala tilavuuteen nähden, kemiallisesti inertti, kestävä, pieni keskinäisen koon ja muodon vaihtelu sekä huokoinen rakenne. (Mts. 27.) Pienemmillä partikkeleilla saavutetaan suurempi tehokkuus, joten käytetyimmät koot ovat 177–149 μm ja 149–125 μm (McNair & Miller 1998, 74). Nestemäisiä stationäärifaaseja on historian saatossa käytetty yli 200:aa erilaista. Käytännössä mikä tahansa nestemäinen aine kelpaa, jos sen saa levitettyä tasaisesti partikkeleille. Analysoitava näyte määrittää sen, kuinka polaarinen stationäärifaasin tulee olla. Paljon käytetty runko on polysiloksaani, jonka polarisuutta voidaan muuttaa erilaisilla sivuketjuilla. (Mts. 75–76.)

Kiinteät stationäärifaasit ovat olleet perinteisesti vähemmän suosittuja, koska niillä on taipumusta aiheuttaa pitkiä retentioaikoja, piikkien häntimistä ja huonoa toistettavuutta. Niillä on kumminkin selektiivisyyttä sellaisille komponenteille, joita ei nestemäisillä stationäärifaaseilla saada erotettua. (Fowles 1995, 50.) Useat kaasut, kuten

vety, häkä, etaani, metaani ja hiilidioksidi, lukeutuvat näihin. Mahdollisia kiinteitä stationäärivaihtoehtoja ovat mm. silika, alumiinioksidi ja zeoliitti. (McNair & Miller 1998, 76.)

4.5.2 Kapillaarikolonnit

Kapillaarikolonnit esiteltiin jo 1960-luvulla, mutta laajempaan käyttöön ne levisivät vasta myöhemmin, 1980-luvulla. Siitä asti niiden suosio on kasvanut tasaisesti, ja jo 1990-luvun lopulla ne olivat vallanneet yli 80 % markkinoista. Rakenteeltaan kapillaarikolonne on yksinkertaistettuna pelkkä putki, joka on auki molemmista päistään. Tällä saavutetaan se etu, että painehäviö on erittäin pieni pakattuun kolonniin verrattuna, joten pidemmät kolonnin pituudet (jopa 100 metriä) ovat mahdollisia. (McNair & Miller 1998, 86.)

Alkuperäinen, Marcel Golayn patentoima, kapillaarikolonnyyppi oli rakenteeltaan WCOT (wall coated open tubular column). Siinä nestemäinen stationäärifaasi on levitetty kapillaariputken sisäpinnalle ohueksi kalvoksi. Yleisin putken materiaali on silika, mutta myös lasista tai ruostumattomasta teräksestä on mahdollista tehdä kapillaarikolonneja. (Mts. 86.) Nykyään yleisin materiaalityyppi on silika, joka on päällystetty polyimidillä (Jaarinen & Niiranen 2005, 191).

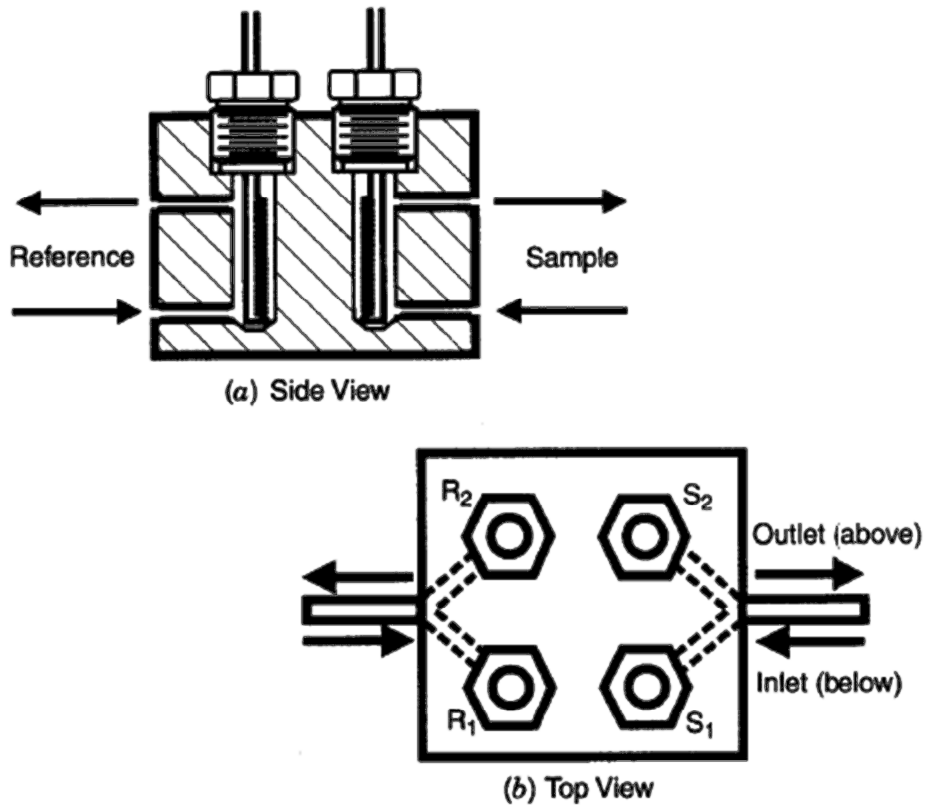
Muut kapillaarikolonnyypit ovat SCOT (support-coated open tubular column) ja PLOT (porous layer open tubular column). SCOT-kolonne sisältää putken sisäpinnalle kiinnitettyjä partikkeleita, joihin puolestaan on imeytetty nestemäistä kiinteää faasia. (McNair & Miller 1998, 88.) Tarkoituksena oli saada enemmän kiinteää faasia kolonniin metriä kohden ja näin parantaa kapasiteettia, mutta kehitys WCOT-kolonneissa teki tällaisen kolonnityypin tarpeettomaksi (Braithwaite & Smith 1999, 189–190). PLOT-kolonnit eroavat WCOT-kolonneista siinä, että nesteen sijasta kiinteänä faasina on kerros huokoista materiaalia. Tämä materiaali voi olla esim. molekyyliseulaa (zeoliitti) tai alumiinioksidia. PLOT-kolonneja käytetään erityisesti jalokaasujen sekä hapen ja typen analysointiin. (McNair & Miller 1998, 88.)

Koska kapillaarikolonnin sisäpinnasta saadaan erittäin tasainen, stationäärifaasi saadaan levitettyä ohueksi ja yhdenmukaiseksi kalvoksi. Kapillaarikolonnien tehokkuus onkin ylivertainen pakattuihin kolonneihin verrattuna. Pitkässä kapillaarikolonnissa teoreettisten levyjen lukumäärä voi olla esim. 3000–5000 metriä kohden, kun pakatuissa kolonneissa jääetään yleisesti n. 2000 levyyn metriä kohden. (McNair & Miller 1998, 90.) Suuremman tehokkuuden ansiosta näytteestä saadaan eroteltua useampia komponentteja. Lisäksi näytevyöhykkeiden leveneminen on vähäisempää, jolloin piikit ovat terävämpiä. Koska painehäviö kapillaarikolonnissa on paljon vähäisempää kuin pakatussa, voidaan kolonnin pituus moninkertaistaa ja näin saavuttaa vielä lisää tehokkuutta analyysiaikojen pysyessä silti paljon lyhyempinä kuin pakattuja kolonneja käytettäessä. (Barry & Grob 2004, 112–114.)

4.6 Laitteisto – detektorit

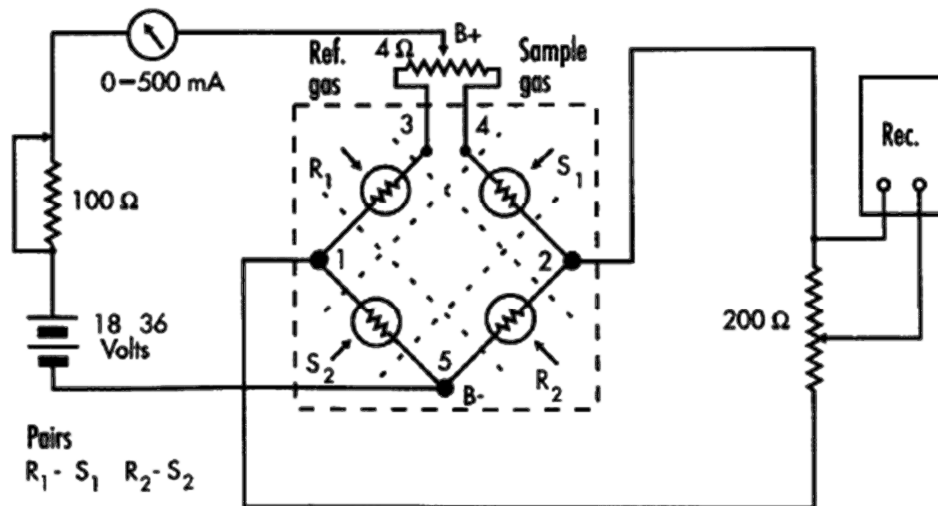
4.6.1 Lämmönjohtokykydetektori (TCD)

Lämmönjohtokykydetektori (TCD) on vanhin nykyään käytössä olevista detektoreista. Se on säilyttänyt suosionsa erityisesti sen takia, että sitä voidaan käyttää ns. peruskaasujen, kuten hapen, typen, hiilidioksidin ja vedyn, analysointiin. (Scott 1996, 149; McNair & Miller 1998, 116.) TCD:n toiminta perustuu kantokaasun ja näytekaasun lämmönjohtavuuksien eron mittaukseen. Detektorissa on neljä teräkseen porattua pientä reikää, ja jokaisessa reiässä on vastuslanka. Vastuslanka on yleisimmin tehty joko volframista tai platinasta. (Mts. 116.) Detektorin rakenne on esitetty kuviossa 8.



KUVIO 8. Lämmönjohtokykydetektorin rakenne a) sivulta b) ylhäältä (McNair & Miller 1998, 117)

Detektorin neljä vastuslankaa on yhdistetty Wheatstonen siltana tunnettuun kytkentään. Tämä kytkentä on esitetty kuviossa 9. Detektorin päällä ollessa vastuslankoihin johdetaan tasajännite, joka kuumentaa langat aiheuttaen näin lämpötilaeron langan ja ympäröivän tilan välille. Kun kolonnista eluoituu yhdiste, kaasun lämmönjohtavuus muuttuu, mikä puolestaan aiheuttaa vastuslangan lämpötilan ja sitä kautta resistanssin muutoksen. Tämä saa sillan epätasapainoon, joka havaitaan jännitteen kehittymisenä sillan kahden pään välille. Yhdisteen kulkeuduttua kennon läpi lämmönjohtavuus kennossa palaa alkuarvoonsa, ja silta on jälleen tasapainossa. (Mts. 116–118.)



KUVIO 9. Esimerkki vastuslankojen kytkennästä lämmönjohtokykydetektorissa (Mc-Nair & Miller 1998, 117)

Jos detektorin herkkyyttä halutaan kasvattaa, voidaan nostaa vastuslankoihin vaikuttavaa jännitettä. Suurempi virta kasvattaa vastuslangan lämpötilaa, ja samalla kantokaasun ja vastuslangan välinen lämpötilaero kasvaa. Tämä kumminkin saattaa pienentää detektorin ikää, sillä kantokaasussa olevat pienet happimäärät hapettavat volframia johtaen lopulta vastuslangan katkeamiseen. (Mts. 118.)

TCD:n kanssa käytetyn kantokaasun lämmönjohtokyvyn pitää poiketa riittävästi näytteen sisältämien yhdisteiden lämmönjohtokyvystä, joten useimmiten käytetään joko heliumia tai vetyä (mts. 118). Myös muita kaasuja, kuten typpeä, voidaan käyttää, mutta ongelmaksi saattaa muodostua herkkyys, lineaarisuuden puute, positiivisten ja negatiivisten piikkien sekoittuminen tai w:n muotoiset piikit (Barry & Grob 2004, 293).

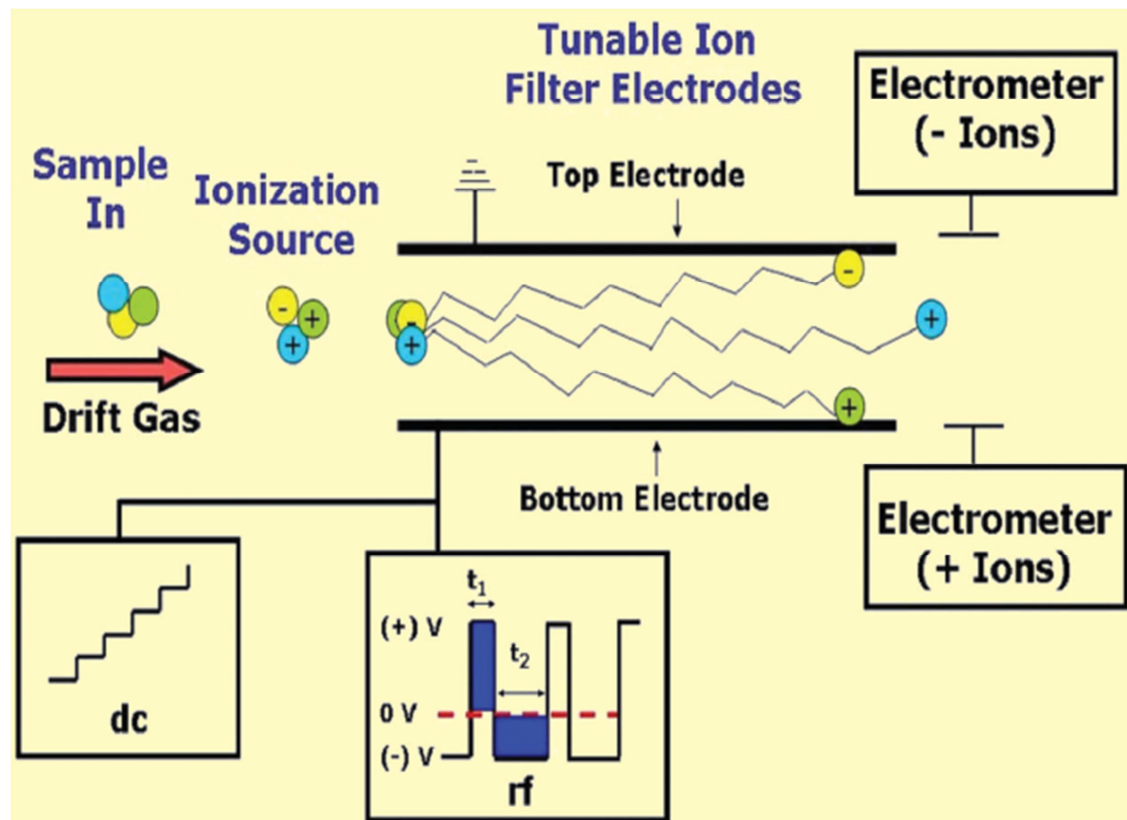
4.6.2. Differential mobility detector (DMD)

Differential mobility detector (DMD) on molekyylien liikkuvuuksien eron spektroskopian (differential mobility spectroscopy, DMS) yksi käytännön sovellus. DMS:ssä molekyylit erotetaan toisistaan hyödyntäen niiden liikkuvuuksien eroja eri voimakkuuksi-

sisä sähkökentissä. Tekniikka esiteltiin ensimmäisen kerran vuonna 1993, ja sitä hyödyntäviä sovelluksia on esitelty sen jälkeen useita. (Rearden & Harrington 2006, 1).

Ennen detektoriin menoa näyte syötetään kantokaasuun. Detektoriin mennessään kantokaasun ja näytteen sekoitus ionisoidaan, ja johdetaan kahden elektrodin väliin. Elektrodeiden välillä vallitseva vaihtosähkökenttä (V_{RF}) saa ionit värähtelemään koh-tisuorassa kantokaasun virtauksen suhteen. Jotkin ionit kulkevat suoraan elektrodien välistä, kun taas jotkut siirtyvät asteittain kohti jompaakumpaa elektrodia. Ionit, jotka siirtyvät kohti elektrodia jokaisen sähkökentän jakson aikana, osuvat lopulta elektro-diin ja neutralisoituvat. Vain ne ionit, jotka pysyvät elektrodien keskellä ovat elektro-dien jälkeen tulevat elektrometrin havaittavissa. (Mts, 2).

Ionien liikettä elektrodien välissä voidaan korjata kompensatiojännitteellä (V_c). Kompensatiojännite on heikko tasajännite, joka lisätään vaihtosähkökentän päälle. Kompensatiojännitettä muuttamalla voidaan halutun ionin rataa poikkeuttaa siten, että se pysyy elektrodien välissä. (Mts, 2). Detektorin rakennetta ja toimintaperiaa-tetta on selvennetty kuviossa 10.



KUVIO 10. DMD:n toiminta ja rakenne (Rearden & Harrington 2006, 2)

4.6.3 Muita detektoreja

Liekki-ionisaatiodekton (FID)

Liekki-ionisaatiodekton (FID) on laajimmin käytetty dekton kaasukromatografias-
sa. Siinä kolonnista tuleva näyte poltetaan ilma-vety-seoksessa, ja syntyneet ionit
aiheuttavat virran kollektoriin osuessaan. FID soveltuu kaikille orgaanisille yhdisteille,
jotka palavat vedyn ja hapen seoksessa. Tyypillisessä FIDissä vety sekoitetaan kolon-
nista tulevaan näytteeseen, joka johdetaan suuttimelle, jota ympäröi happivirtaus.
(McNair & Miller 1998, 112.) Liekissä tapahtuvat kemialliset reaktiot ovat monimut-
kaisia, ja ionisaatiolla on vain pieni merkitys lopullisten ionien muodostumisessa. Or-
gaaniset molekyylit käyvät läpi mm. lämmöstä johtuvaa hajoamista ja radikaalireakti-
oita. (Braithwaite & Smith 1999, 233.)

Liekkifotometrinen dekton (FPD)

Liekkifotometrinen dekton (FPD) voidaan käyttää rikin ja fosforin analysointiin. FPD
mittaa liekissä virittyneiden ionien aiheuttaman elektromagneettisen säteilyn intensi-
teetin. Oikeanlaisella suodattimella suodatetaan haluttu aallonpituus valomonistin-
putkelle, joka on rikille 394 nm ja fosforille 526 nm. Liekki-ionisaatiodektoniin ver-
rattuna FPD:n liekki on kylmempi sen suuremmasta vetypitoisuuden takia. Nimen-
omaan ylimäärä vetyä (ts. pelkistävät olosuhteet) aiheuttaa HPO^* ja S_2^* -yhdisteiden
muodostumisen, jotka dekton havaitsee em. aallonpituuksilla. FPD:tä on käytetty
sen FIDIä suuremman herkkyyden takia useissa sovelluksissa, kuten ympäristö- ja ruo-
ka-aineanalyseissa. (Mts. 241–242.)

Elektroninsieppausdekton (ECD)

Elektroninsieppausdektonia käytetään laajalti kasvi- ja ympäristömyrkkujen ana-
lysoinnissa, koska sillä on suuri herkkyys näissä aineissa esiintyville halogeeniyhdisteil-
le. ECD:ssä oleva radioaktiivinen yhdiste tuottaa elektroneja, joiden aikaansaaman
virran dekton havaitsee. Kun dektoniin saapuu yhdiste jolla on kyky siepata itsel-
leen elektroneja, anodille saapuvien elektronien määrä vähenee, mikä aiheuttaa vas-
teen pienenemisen eli negatiivisen piikin kromatogrammissa. ECD on hyvin selektiivi-
nen dekton, jolla on erinomainen vaste tietyille yhdisteille, mutta se on myös herk-

kä ulkoisille epäpuhtauksille ja vaatii enemmän huoltamista kuin muut detektorityypit. (McNair & Miller 1998, 120–121.)

4.7 Tiedonkäsittely

Tiedonkäsittely voidaan kromatografiassa jakaa kolmeen osa-alueeseen (Braithwaite & Smith 1999, 399):

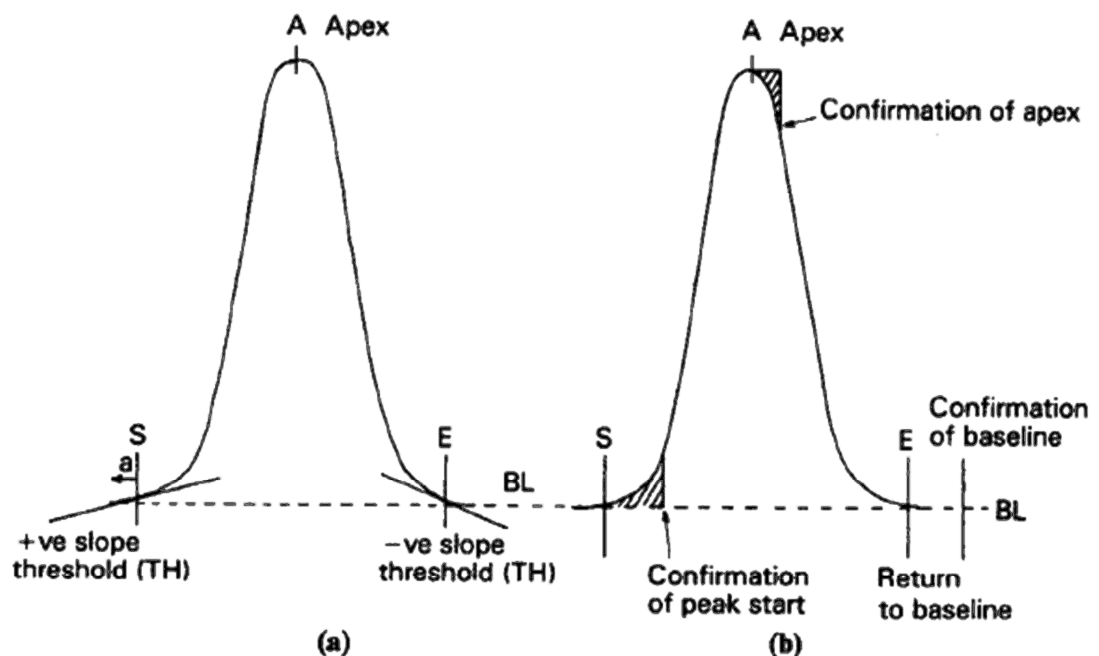
- signaalin keruu detektorilta
- signaalista saadun kromatogrammin käsittely
- menetelmän optimointi saadun tiedon perusteella.

Kromatogrammi syntyy piirtämällä detektorin signaali ajan funktiona. Tällöin x-akselilta saadaan retentioaikana tunnettu parametri ja y-akselilta vaste. Vaste on suoraan verrannollinen detektorissa olevaan komponentin pitoisuuteen. Syntyneen piikin pinta-alan katsotaan siis olevan kyseisen komponentin määrä näytteessä. Koska nykyiset tehokkaat kolonnit saattavat aiheuttaa komponentin eluoitumisen kapealla aikavälillä, on tiedonkeruujärjestelmän kyettävä reagoimaan nopeasti signaalin muutokseen. Tähän tarkoitukseen käytetään nykyään tietokonetta ja yhä harvemmin erillistä integraattoria. (Mts. 400–401.)

Ennen mitään tiedonkäsittelyä detektorin analoginen signaali on muunnettava digitaaliseksi tähän tarkoitukseen soveltuvalla DA-muuntimella. Tämä muunnos tapahtuu jo kaasukromatografiassa, josta digitaalinen signaali siirtyy tietokoneelle tai integraattorille. (Felsing 1998, 79.) Tärkeimmät, kromatogrammin laatuun vaikuttavat, DA-muuntimen ominaisuudet ovat näytteenottotaajuus ja resoluutio. Kromatogrammin piikkien leveydet vaikuttavat haluttuun näytteenottotaajuuteen, mutta käytännön miniminä voi pitää 10–20 Hz:ä. Jopa 200 Hz:n taajuudet ovat tietyissä tilanteissa mahdollisia, ja tämä lisää kromatogrammin jälkikäsittelyn (kuten kohinanpoiston) mahdollisuuksia. Resoluutio riippuu DA-muuntimen bittisyydestä: 8-bittinen DA-muunnin pystyy erottelemaan vain 256 eri tasoa analogisesta signaalista, mutta 16-bittinen jo 65536. Suuri resoluutio on edellytys sekä pienten että suurien piikkien samanaikaiseen tunnistamiseen. (Braithwaite & Smith 1999, 406–407.)

Piikin pinta-alan määrittäminen on perusta kaikelle kvantitatiiviselle työskentelylle. Tätä tarkoitusta varten pitää piikin alku- ja loppukohtat löytää, määrittää sen korkeus ja sen jälkeen suorittaa integrointi. (Felinger 1998, 191.)

Piikin alku- ja loppukohtien tunnistamiseen käytetään pääasiassa kulmakertoimeen perustuvaa tunnistusta. Siinä tarkkaillaan detektorilta tulevien peräkkäisten datapisteiden keskiarvoja. Kun peräkkäisten pisteiden erotus ylittää etukäteen määritellyn kynnsarvon, tulkitaan tämä kohta piikin aluksi. Piikin lopetus tunnistetaan samalla tavalla vertailemalla peräkkäisten pisteiden arvoja, tai kun etukäteen määritelty aika-rajaja tulee täyteen. (Braithwaite & Smith 1999, 414.) Kuviossa 11 on havainnollistettu tämän menetelmän lisäksi pinta-alaan perustuvan tunnistamisen periaatetta.



KUVIO 11. Piikin alku- ja loppukohtien tunnistaminen a) kulmakertoimen b) pinta-alan avulla (Braithwaite & Smith 1999, 414)

Yksinkertaisin menetelmä piikin korkeuden tunnistamiseen on käyttää piikin suurimman datapisteen arvoa. Tämä tuottaa kumminkin harvoin edes tyydyttävää lopputulosta piikin epäsymmetrisyyden ja signaalin kohinan vuoksi. Parempaan lopputulokseen päästään valitsemalla useita pisteitä huippuarvon ympäriltä, ja sovittamalla näihin käyrä. Käyrän korkein kohta määritetään matemaattisesti, ja lopullinen korkeus saadaan ottamalla huomioon piikin pohjaviivan taso. Piikin huippukohta määrittää myös yhdisteen retentioajan. (Felinger 1998, 202.)

Piikin pinta-ala voidaan määrittää ilman laskemista leikkaamalla se irti muusta kromatogrammista ja punnitsemalla se. Punnittua massaa verrataan samasta paperista irti-leikatun kappaleen massaan, jolla on tunnettu pinta-ala. (Barry & Grob 2004, 426.)

Oikein toteutettuna menetelmällä on mahdollista päästä alle 2 % suhteelliseen keskijajontaan (mts. 430). Pinta-ala voidaan myös laskea käsin korkeuden ja leveyden avulla, käyttäen kolmiomittausmenetelmää tai Condal-Boschin menetelmää (Felinger 1998, 192–194). Näitä tapoja käytetään enää harvoin, sillä tietokoneen kromatografiaohjelmistot antavat piikin pinta-alan automaattisesti tunnistettuaan piikin oikein. Pinta-alan laskemismenetelmä riippuu ohjelmistosta, mutta voi perustua esim. AD-muuntimen signaalin summaukseen, Simpsonin sääntöön tai puolisuunnikasmittaukseen. (Braithwaite & Smith 1999, 411–412.)

Kaasukromatografiassa menetelmän optimoiminen pitää sisällään lämpötilaohjelman optimoinnin, kantokaasun virtauksen ja tyyppin valinnan sekä parhaan kolonnin valinnan. Tulosten mallintamiseen on myös saatavilla kaupallisia ohjelmistoja, jotka voivat simuloida eri ajoparametrien vaikutuksia tosielämän kromatogrammien pohjalta. (Mts. 423.)

5 KAASUKROMATOGRAFIN KÄYTTÖÖNOTTO

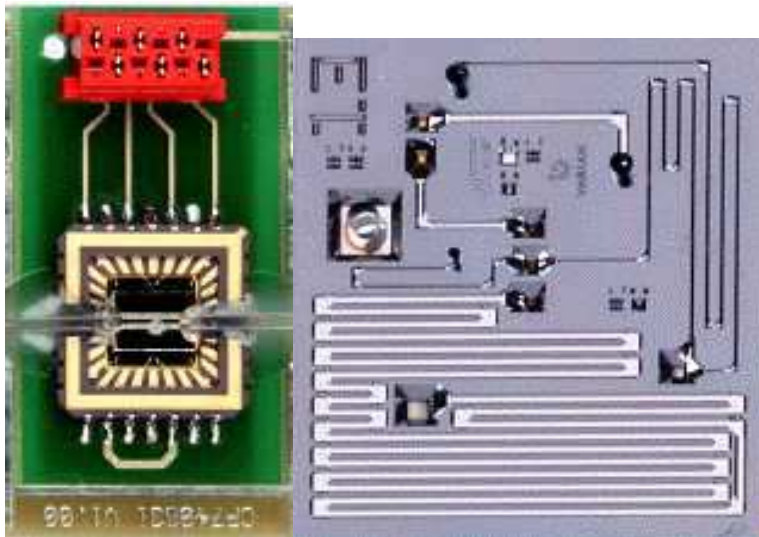
5.1 Varian CP-490:n esittely

Varian CP-490 -mikrokaasukromatografi on modulaarinen, helposti siirreltävä kromatografi laboratorion ulkopuolisiin mittauksiin. CP-490:ssä on joko kaksi tai neljä paikkaa moduuleille. Jokainen moduuli sisältää sähköisen paineensäätimen, injektorin, kolonnin ja detektorin. Vuodesta 2004 lähtien kaasukromatografien on saanut myös DMD:llä varustettuna (Kirleis 2004).



KUVIO 12. CP-490:n moduuli avattuna. Oikealla yläreunassa nähtävillä TCD ja vasemalla injektori. Kolonnei on kiedottu eristeen keskellä sijaitsevalle metallikehälle (Differential Mobility Detection Technology by CP-4900 Micro-GC 2004)

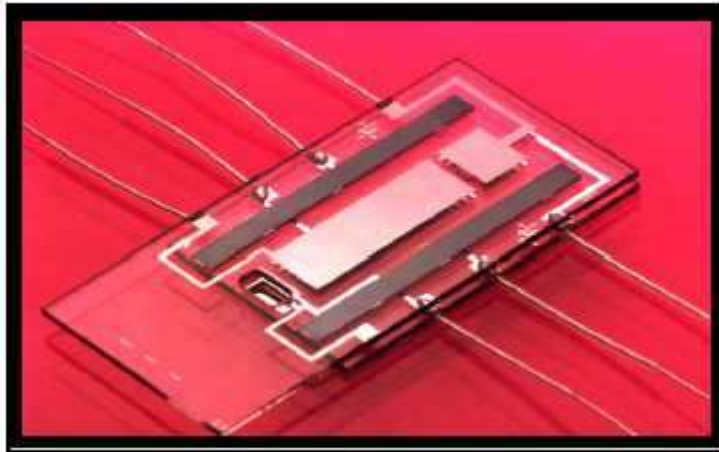
Sekä moduulin injektori että detektori on valmistettu käyttämällä uudenaikaisia mikrotyöstötekniikoita. Injisointitilavuus voidaan valita välillä 1–10 μl , ja itse injektio tapahtuu ilman liikkuvia osia kantokaasun paineella. Injektori on termостоitu, ja sen lämpötila on säädettävissä välillä 30–110 °C. Detektorin tyyppinä on aina TCD, joka sisältää kaksi vastuslankaa referenssikaasulle (kantokaasu) ja kaksi näytteelle. Detektorin yhteenlaskettu tilavuus on 400 nl. (Varian CP-4900 GC 2006, 2.)



KUVIO 13. CP-490:n lämmönjohtokykydetektori ja injektorin (ei mittakaavassa) (Differential Mobility Detection Technology by CP-4900 Micro-GC 2004)

Moduuliin on saatavilla sekä WCOT- että PLOT-kolonneja. Kolonneja on kiedottu moduulissa sijaitsevan metallikehän ympärille (kts. kuvio 12). Samassa tilassa on myös moduulin lämmitysvastus, joka pitää kolonnin lämpötilan tasaisena ajon aikana. Lämpötila voidaan valita välillä 30–180 °C, mutta sitä ei voida muuttaa kesken ajon. (Mts. 2.)

CP-490:ssä käytetty DMD on Sionexin valmistama, ja se toimii luvussa 4.6.2 esiteltyjen periaatteiden mukaisesti. Säteilylähteenä on ^{63}Ni , jonka aktiivisuus on 185 MBq. Detektori on rakenteeltaan planaarisena ja sen elektrodien väli on 500 μm . Vaihtojännite voidaan asettaa 500–1500 V:iin, ja kompensatiojännite -45–12 V:iin. (System Specifications). Detektorin kantokaasuna voidaan käyttää typpeä tai ilmaa (System Specifications), mutta typpeä käytettäessä detektorin erotuskyky laskee ionien vähäisemmän liikkuvuuden vuoksi (Barnett, Ells, Guevremont, Purves & Viehland 2000, 1129). Virtaus voidaan valita vapaasti väliltä 200–500 ml/min, mutta käyttöönoton aikana se oli poikkeuksetta asetettu arvoon 400 ml/min. Detektori on asennettu termostoituun koteloon, joka pitää sisälämpötilan halutussa asetusarvossa. (System Specifications).



KUVIO 14. CP-490:n DMD ilman koteloa (Differential Mobility Detection Technology by CP-4900 Micro-GC 2004)

VTT:lle tilattiin keväällä 2010 Varianin neljämoduulinen mikrokaasukromatografi CP-490 pääasiassa pelkistyneiden rikkiyhdisteiden mittaamiseen savukaasuista. Tätä tarkoitusta varten VTT:lle tilattuun laitteeseen oli valittu DMD, jotta päästäisiin analysoimaan polttoprosessissa esiintyviä pieniä rikkiyhdistepitoisuuksia. DMD oli asennettu kaasukromatografian viimeiseen paikkaan, jossa se sai näytteensä suoraan 3. kanavan detektorilta. 3. kanavaan oli asennettu PoraBOND Q -kolonnin sisältävä moduuli pelkistyneiden rikkiyhdisteiden erotusta varten.

5.2 Käytetyt laitteet ja menetelmät

Kolonnien kantokaasuna oli tilanteen mukaan joko 6.0 helium tai argon. Lisäksi kantokaasulinjassa käytettiin Varianin omia kromatografeille tarkoitettuja kosteus- ja happisuodattimia. DMD:n kantokaasuna käytettiin eri vaiheissa mm. VTT:n linjastotyyppiä, 5.0 pullotyyppiä, teknistä ilmaa, instrumentti-ilmaa, instrumentti-ilmaa erilisten suodattimien läpi ajettuna sekä 6.0 synteettistä ilmaa.

Käyttöönottoa varten VTT:lle oli tilattu seuraavia kaasuja omissa pulloissaan 100 ppm:n pitoisuuksina: rikkivety, karbonyylisulfidi, metyylimerkaptani, hiilisulfidi ja dimetyylisulfidi. Näitä kaasuja laimennettiin haluttuun pitoisuuteen Environics S2000 -kaasusekoittimella, joka käyttää massavirtasäätimiä tarkan virtauksen saamiseksi.

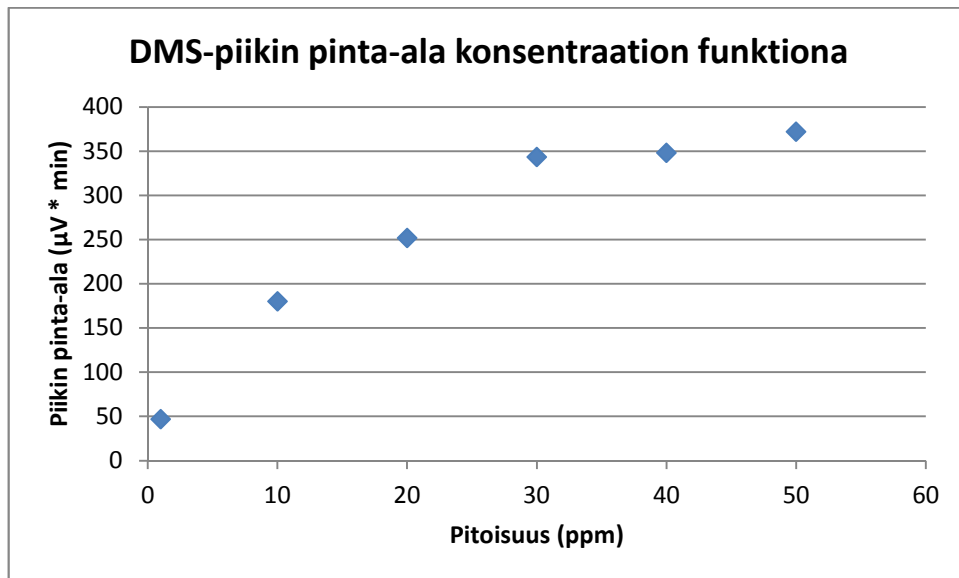
Laimennuskaasuna oli kaikissa tapauksissa VTT:n sisäisen linjaston tyyppi. Kaasusekoitus johdettiin t-haaraan, josta kaasukromatografian pumppu imi näytteen.

Tehtyjen testien aikana nousi ajoittain esiin tarve kompensatiojännitteen uudelleenvirittämiseksi tai vaihtojännitteen arvon vaihdolle. Virittäminen tarkoittaa tässä kontekstissa prosessia, missä haetaan se kompensatiojännitteen arvo, joka tuottaa suurimman vasteen halutulla vaihtojännitteellä. Tämä voidaan toteuttaa joko manuaalisesti topografisesta kartasta katsomalla (kts. kuvio 16) tai automaattisesti microDMx Expert -ohjelmistolla. Ohjelmisto on DMD:n valmistajan, Sionexin, tekemä, ja sillä pystyy muokkaamaan kaikkia oleellisia detektorin parametreja, kuten lämpötilaa, kantokaasun virtausta, kompensatiojännitettä ja vaihtojännitettä.

5.3 Kokeet aikavälillä elokuu 2010 – marraskuu 2010

Kaasukromatografian toimitusongelmien takia asennuksen ajankohta venyi elokuun alkuun. Asennuksessa DMD:n kantokaasuksi valittiin VTT:n linjastotyyppi, ja kolonnien kantokaasuksi helium 6.0. Asennuksen jälkeen testaus aloitettiin rikkivedyllä. Pitoisuudet olivat 10–100 ppm, mutta DMD ei antanut vastetta millään pitoisuudella. Myös metyylimerkaptania, hiilisulfidia ja dimetyylisulfidia kokeiltiin, joista vain dimetyylisulfidi antoi tyydyttävän vasteen. Yksi dimetyylisulfidin kromatogrammeista on esitetty liitteessä 1. Vertailun vuoksi liitteessä 2 on valmistajan ajama testikromatogrammi samalla laitteella. Asentajaa informoitiin tästä asiasta, ja sovittiin uusintakäynti ongelmien selvittämiseksi.

Asentajan käyntiä odotellessa testejä jatkettiin dimetyylisulfidilla sen parhaimman vasteen takia. Yhdisteelle ajettiin kalibrointisuora 1–50 ppm lineaarisen alueen määrittämiseksi. Kuviosta 15 nähdään selvästi, että lineaarinen alue loppuu n. 30 ppm:n kohdille. Tämä on huomattavasti kapeampi alue kuin teknisissä tiedoissa mainittu 1–5000 ppm (System Specifications), mutta tietenkin ilmoitettu väli on vain suuntaa antava ja paljolti yhdisteestä riippuva.



KUVIO 15. Lineaarisen alueen määrittäminen dimetyylisulfidille

Ensimmäisessä kappaleessa mainittujen ongelmien korjaamiseksi asentaja saapui paikalle 11.8. Koska DMD:n tapauksessa puuttuvat vasteet ja huono herkkyys viittaavat epäsovivaan kompensatiojännitteeseen, jännite viritettiin detektorin valmistajan (Sionex) microDMx Expert -ohjelmistolla. Virityksessä ohjelmisto hakee annettujen parametrien puitteissa kompensatiojännitteen, jolla saavutetaan paras vaste. Tämä toimenpide suoritettiin rikkivedylle, metyylimerkaptaanille, hiilisulfidille ja dimetyylisulfidille. Liitteessä 3 on nähtävissä virityksen vaikutus rikkivedylle ja metyylimerkaptaanille. Virityksen jälkeen kaikille yhdisteille saatiin vaste, mutta paljon pienempi kuin tehtaan testikromatogrammissa (liite 2). Lisäksi testejä tehdessä saatiin toistettua aikaisemmin havaittu ilmiö, jossa kommunikaatio detektorin ja kromatografian kanssa lakkasi satunnaisesti täysin. Liian pienen herkkyyden ja kommunikaatiohäiriöiden takia detektoria ei siis edelleenkään saatu toimimaan luvutulla tavalla. Asiaan sovittiin palattavan tehtaan konsultaation jälkeen.

Asiaan palattiin jo samalla viikolla. Liian pieni kantokaasun virtaus DMD:n läpi voi pienentää herkkyyttä dramaattisesti (Krylov, Nazarov & Miller 2007, 84). Siispä detektorista ulostulevan kantokaasun tilavuusvirta mitattiin, ja sen varmistettiin olevan n. 400 ml/min. Toinen tehtaan kommentti liittyi käytetyn kantokaasun laatuun. Koska VTT:n sisäisen linjan tyypin laadusta ei ollut täyttä varmuutta, vaihdettiin DMD:n kan-

tokaasun AGA:n pullotypeen, jonka puhtausluokka oli 5.0. Tämäkään ei tuonut parannusta tilanteeseen.

Seuraavalla viikolla tehtaalta saapui tieto, että VTT:n tapauksessa typpi ei ole ollenkaan sopiva DMD:n kantokaasu herkkyysvaatimusten vuoksi. 23.8. tehtiin testejä käyttäen AGA:n teknistä ilmaa sekä talon instrumentti-ilmaa. Testatuista kolmesta yhdisteestä vain dimetyylisulfidi antoi vastetta, ja silläkin tuloksena oli vain negatiivinen piikki. Tämän arveltiin johtuvan siitä, että viritys oli tehty käyttäen tyyppiä, ja ilma vaatisi oman virityksensä sen erilaisista ominaisuuksista johtuen. Tätä tuki havaittu ilmiö, jossa segmentin vaihtuessa pohjaviivan taso vaihteli huomattavan paljon. Talon sisällä ei kuitenkaan ollut tietotaitoa suorittaa viritystä, joten asentajaan otettiin yhteyttä virityksen tekemiseksi.

Ilmalla tapahtuvaa viritystä varten AGA:lta tilattiin pullossa 6.0 puhtausluokan ilmaa, joka täytti laitteen käyttöohjeessa asetetut vaatimukset DMD:n kantokaasun laadusta. Pitkän toimitusajan takia asentajan käyntiä (9.9.2010) varten tilattiin erilliset pullot 6.0 happea ja tyyppiä paikan päällä sekoitettavaksi. Viritys suoritettiin rikkivedylle, metyylimerkaptaanille, hiilisulfidille ja dimetyylisulfidille. Kaikille yhdisteille saatiin vasteet, mutta herkkyydet jäivät jälleen dimetyylisulfidia lukuun ottamatta kauas tehtaan ilmoittamista arvoista. Dimetyylisulfidilla havaittiin herkkyyden voimakas vaihtelu, jolle ei löytynyt selitystä. Näiden havaintojen pohjalta laite päätettiin toimittaa Hollannin tehtaalle huoltoon lisätesteihin.

Laite toimitettiin takaisin Jyväskylään 26.10. Mukana seurasi tehtaalla ajettuja testi-kromatogrammeja, joissa laite toimi moitteettomasti. Tehtaan suositus oli, että DMD:n kantokaasulinjassa käytettäisiin Parker Balstonin suodatinta ”FTIR purge gas generator”, jonka pitäisi taata oikeanlainen ilma. Koska tällaista ei ollut heti saatavilla, tyydyttiin käyttämään AGA:n valmista ilmaa (laatu 6.0), joka jo sellaisenaan täytti puhtausvaatimukset. Laitteen asennus suoritettiin omin voimin 28.10., ja päivän loppua kohden saatiin ensimmäiset testit tehtyä dimetyylisulfidilla, mitkä olivat hyvinkin lupaavia. Kromatogrammi on esitetty liitteessä 4.

Asiaan palattiin 2.11., jolloin laitteen käynnistyminen pysähtyi virheilmoitukseen, jonka mukaan kolonnin paine oli liian alhainen 4. kanavassa. Koska 4. kanavassa ei ole kolonnia, päätettiin laitteen olevan rikki. Asentaja saapui paikalle 11.1., mutta yrityk-

sistä huolimatta laitetta ei saatu käynnistymään. Laite lähetettiin hänen matkassaan uudestaan tehtaalle korjattavaksi.

5.4 Kokeet aikavälillä maaliskuu 2011 – toukokuu 2011

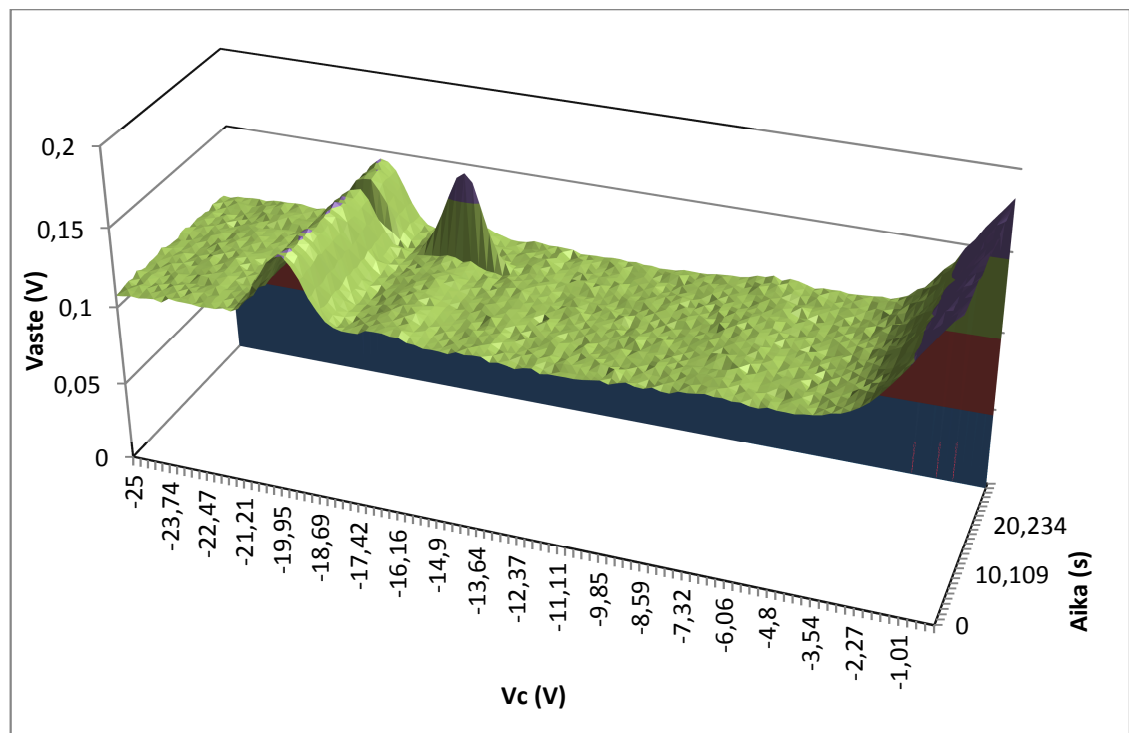
Erinäisten viivytysten ja epäselvyyksien takia laite saatiin takaisin Jyväskylään vasta 30.3.2011. Huoltoraportista kävi ilmi, että laitteen emolevy oli mennyt rikki, ja se oli vaihdettu uuteen. Asennuksen aikaisissa testeissä havaittiin edelleen kommunikaatiokatkoksia detektorin ja kromatografin välillä. Herkkyys ei myöskään ollut parantunut aikaisemmasta mitenkään. Liitteessä 5 on esitetty vertailu rikkivedyn osalta. Sen sijaan tehtaan testeissä DMD oli toiminut jälleen odotetusti. Koska tehtaalta oli jälleen tullut suositus Parker Balstonin ilmanpuhdistimen käytöstä, sellainen päätettiin laitetoimittajan puolesta meille hankkia.

Vastaus kommunikaatiokatkoksiin tuli noin viikon päästä asennuksesta. Kaikkia haluttuja rikkiyhdisteitä määritettäessä viimeinen, dimetyylisulfidi, saapuu detektorille n. 3,5 minuutin kuluttua injektioista. Muita yhdisteitä, kuten rikkivetyä, testattaessa tätä syystä ajoajaksi oli usein säädetty lyhyempi aika. Esimerkiksi rikkivedyllä retentioaika on alle puoli minuuttia. Jos tiedonkeruuohjelmistossa on säädetty eri ajoaika kuin DMD:n sisäisen metodin ajoaika, voi havaittuja kommunikaatiokatkoja esiintyä. Kun ajoajat oli asetettu samoihin arvoihin, ei häiriöitä kommunikaatiossa enää havaittu.

DMD:n toimintaa testattiin käytännössä 18.4. polttokokeissa, kun kromatografi liitettiin osaksi VTT:n näytteenottojärjestelmää. Laimentamatonta, kuivaa näytettä otettiin kaasukromatografille sen omalla pumpulla jatkuvatoimisen happi-, hiilidioksidi- ja häkäanalysaattorin jälkeisestä ohivirtauksesta. Kromatografiin oli ohjelmoitu automaattinen sekvenssi, joka käynnisti uuden ajon näytteenottoineen määräväleihin. Kahden kromatogrammin vertailu on esitetty liitteessä 6. Ajallisesti näillä oli eroa noin 1 h 40 min. Kromatogrammeista on selvästi havaittavissa taustan lasku sekä epätyypillinen muoto.

Parker Balstonin FTIR purge gas generator saapui VTT:lle 9.5. Ensimmäisissä testeissä rikkivedyllä saatiin jälleen vain negatiivisia piikkejä, mutta DMD:n viritys korjasi asian.

Herkkyys oli tosin edelleen kateissa. Testejä jatkettiin kahtena seuraavana päivänä, mutta lukuisista uudelleenvirityksistä huolimatta herkkyyttä ei saatu kuntoon. Testikaasuna näissä kokeissa oli rikkivety, joka on käytännössä merkittävin analysoitavista kaasuisista. Laitetoimittajaan otettiin jälleen yhteyttä, ja heidän puoleltaan pyydettiin ajamaan muutamia testiajoja asiantuntijalle lähetettäväksi. Rikkivedyllä tehtiin testiajoja viidellä eri pitoisuudella ja kahdella eri kompensatiojännitteellä. Lisäksi microDMx Expert -ohjelmistoa käyttäen skannattiin kompensatiojännitealuetta -25–0 V ajon aikana. Esimerkki tällaisesta skannauksesta on kuviossa 16.



KUVIO 16. Kompensatiojännitteen skannaus. Rikkivedyn vaste erotettavissa kompensatiojännitteellä n. -15,9 V. Vaihtojännite 990 V.

Kommentit testiajoihin liittyen saapuivat 24.5. Asiantuntijan mukaan ongelmana oli edelleen DMD:n kantokaasun huono laatu. Tästä syystä ilmalinjastoon asennettiin vielä samalla periaatteella toimiva Domnick Hunterin Pseudri Midas -ilmansuodatin ennen Parker Balstonin suodatinta. Ulostulevan kaasun koostumusta mitattiin FTIR-mittalaitteella. Yhden mittauksen spektri on esitetty liitteessä 7. Siinä on selvästi nähtävissä veden absorptio aaltolukualueilla 1200–2000 ja 3300–4000 sekä metaanin alueella 2900–3200. Kvantitatiivinen analyysi osoitti metaanin pitoisuudeksi n. 1,6

ppm, joka vastaa virherajat huomioonottaen ilmakehän metaanipitoisuutta. Verrokki-kaasuna oli aikaisemminkin DMD:n kanssa käytetty AGA:n 6.0 pulloilma. Näistä havainnoista kerrottiin toimittajalle, joka teki päätöksen vielä ns. "PIONA"-suodattimen hankinnasta DMD-asiantuntijan suosituksen mukaisesti.

5.5 Kokeet aikavälillä heinäkuu 2011 – elokuu 2011

Heinäkuun puolessa välissä selvisi, että "PIONA"-suodatinta ei ole enää saatavilla. Siksi toimittajan puolesta tilaus vaihdettiin erillisiin kosteus- ja hiilivetysuodattimiin. Suodattimet olivat Agilentin valmistamat MT200-2 ja HT200-2 ja ne kytkettiin kaasulinjaan Parker Balstonin suodattimen jälkeen. Testiajo rikkivedyllä osoitti kuitenkin, että herkkyydessä ei ollut tapahtunut muutosta. Niinpä FTIR-mittaus toistettiin Agilentin suodattimien kanssa, mutta eroa ei havaittu tilanteeseen ennen näitä suodattimia.

Koska havaitsemamme ongelmat liittyivät oletettavasti veden häiritsevään vaikutukseen, päätettiin aloittaa DMD:n vaihto- ja kompensatiojännitteiden muokkaus oma-toimisesti. Tavoitteena oli löytää sellaisen vaihtojännitteen ja kompensatiojännitteen yhdistelmä, jolla veden häiritsevä vaikutus saataisiin minimoitua ja näin saavuttaa tavoiteltu herkkyys. Valitulla vaihtojännitteellä tehtiin yksi testiajo optimaalishimman kompensatiojännitteen määrittämiseksi. Kompensatiojännite tallennettiin DMD:n muistiin, jonka jälkeen ajettiin usean näytteen sarja näillä asetuksilla. Tuloksia on esitetty liitteessä 8. Näistä havainnoista kerrottiin myös laitetoimittajalle.

Laitetoimittajan edustajan kanssa pidettiin palaveria 16.8. koskien laitteen tilaa ja siinä havaittuja ongelmia. Laitetoimittaja esitti, että VTT:lle toimitettaisiin kokonaan uusi kaasukromatografi (malli Agilent 6850) rikkiyhdisteiden määrittämiseen, jonka hinnasta hyvitetäisiin DMD:n ja sitä edeltävän moduulin hinta. Samalla tämä luonnollisesti lopettaisi kaiken tuen valmistajan puolelta DMD:n osalta. VTT päätti hyväksyä tämän tarjouksen, ja tämä päätös merkitsi samalla loppua yrityksille saada DMD toimimaan.

6 YHTEENVETO

Edellä on esitetty vain osa tehdyistä testeistä. Kaiken kaikkiaan kromatogrammeja kertyi käyttöönoton aikana useita satoja, mutta ne kaikki kertovat karua kieltään yhdestä asiasta: detektor ei toimi. Kun herkkyysongelmat saatiin (omatoimisesti) ratkaistua vaihtojännitteen muuttamisella, tuli vasteen hiipuminen ilmi. Eriskummallista on, ettei detektorin toiminnassa havaittu mitään vikaa niillä kerroilla, kun laite kävi valmistajan huollossa. Valitettavasti tehtaan huoltohenkilöstön edustajan käyntiä ei ollut mahdollista järjestää. Selvää oli, että Suomen organisaatiolla ei ollut kokemusta detektorin toiminnasta.

Käytännön testit savukaasumittauksissa eivät olleet lupaavia. Kromatogrammeissa on selvästi havaittavissa jyrkkää pohjatason muutosta yhdisteiden eluoituessa. Tarkkaa tietoa tämän havainnon aiheuttajasta ei ole, mutta se saattaisi liittyä matriisiin sisältämiin yhdisteisiin. Pohjatason muutos on havaittavissa myös koko kromatogrammin ajalta. Tämä viittaisi muutokseen DMD:n kantajakaasukoostumuksessa, joka selittäisi vasteen hiipumiseen. Koska kantajakaasu oli tässä tapauksessa AGA:n valmistama synteettinen ilma (laatu 6.0) suoraan kaasusylinteristä, on todennäköisempää, että detektorin olosuhteissa on tapahtunut muutoksia ajon aikana. Rikkiyhdisteitä ei kokeen aikana havaittu, mutta tämä saattaa johtua siitä, että niitä ei savukaasuissa ollut.

Mielenkiintoisimmat testit ovat viimeiseksi jääneet kokeet eri vaihto- ja kompensatiojännitteillä. Tuloksista nähdään, että vaihtojännitteellä on suuri vaikutus saavutettavaan herkkyYTEEN. Samalla kuitenkin kysymyksiä herättää vasteen jatkuva hiipuminen, jota ei saatu eliminoidua. Detektorin lämpötilaa tarkkailtiin microDMx Expert -ohjelmistolla, ja se pysyi annetussa asetusarvossa. Kantokaasun virtausmittaukset ulostulosta olivat niin ikään sallituissa rajoissa. Oletettavasti hiipuminen ei johdu myöskään kantokaasun laadusta tai näytekaasun pitoisuudesta, sillä kaasukromatografin uudelleenkäynnistys aloitti ilmiön alusta. Enemmänkin tämä viittaisi itse detektorissa piilevään vikaan, jonka virtojen katkaisu nollaa. Valitettavasti detektorin sähköpuolen toiminnasta on hyvin vähän tietoa, joten ongelman syvällisempi tarkastelu ei ole mahdollista.

DMD on varsin uusi detektorityyppi, ja se oli havaittavissa käyttöönoton ja tiedonhaun aikana. Käytännönläheistä kirjallisuutta ei ole saatavilla juuri ollenkaan, vaan kaikki materiaali on joko tieteellisissä julkaisuissa tai laajaa teorialuntemusta edellyttävissä oppikirjoissa. Jopa laitetoimittajalla oli ajoittain hankaluuksia saada tarkkoja ohjeistuksia ongelmien ratkaisuksi. Osaltaan tähän vaikutti myös detektorin valmistajan konkurssi sekä Varianin sulautuminen Agilentiin ja näihin liittyvät henkilöstömuutokset. Myös laitetoimittajan ratkaisu on tässä valossa helppo ymmärtää, sillä tulevaisuudessa varaosien ja tuotetuen järjestäminen saattaisi olla hyvin hankalaa, ellei mahdotonta.

Tuloksia ajatellen opinnäytetyön käytännön osuus oli pettymys. Vaikka ongelmia voi odottaa, on harmi että ne koskivat itse laitetta validoinnin sijaan. Etenkin tässä tapauksessa ongelmat olivat niin kapea-alaisia ja syvää osaamista vaativia, ettei niihin ollut tietojen puolesta mahdollisuuksia käydä kiinni. Toisaalta tämän takia osaamista ja tietoa myös kertyi paljon, mutta koska laitetta ei saatu toimimaan, ovat mahdollisuudet niiden hyödyntämiseen kyseenalaisia.

VTT:lle DMD:n korvaavaksi laitteeksi hankittu Agilent 6850, vaikka onkin laboratoriokäyttöön tarkoitettu, on osoittautunut myös kenttäkäyttöön sopivaksi. Laitteella on saavutettavissa suurempi herkkyys ja tiheämpi näytteenottoväli kuin mikro-GC:llä olisi ollut mahdollista. Vaikka näytteenotto ja käyttö ovatkin suuritöisempiä, on hyvien puolien silti katsottu olevan niin merkittäviä, että vaihto kannatti tehdä. Lisäksi Agilentin kaasukromatografissa injektorin, kolonni ja detektorin ovat erikseen vaihdettavissa, joka on mahdollisia tulevia tarpeita silmälläpitäen hyvä asia. Tämän laitteen puitteissa on myös mahdollista toteuttaa se validointi, joka tässä työssä jäi tekemättä kokonaan.

LÄHTEET

Barnett, D. A., Ells, B., Guevremont, R., Purves, R. W. & Viehland, L. A. 2000. Evaluation of Carrier Gases for Use in High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* 11, 1125–1133.

Barry, E. F. & Grob, R. L. 2004. *Modern Practice Of Gas Chromatography*. 4th ed., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Bartle, K. D. & Myers, P. 2002. History of Gas Chromatography. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 547–557.

Bioenergia ja biopolttoaineet. n.d. Esittelyteksti. Viitattu 16.5.2012.

[Http://www.vtt.fi/service/ene](http://www.vtt.fi/service/ene), Bioenergia ja biopolttoaineet.

Braithwaite, A. & Smith, F. J. 1999. *Chromatographic Methods*. 5th ed., Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

Differential Mobility Detection Technology by CP-4900 Micro-GC. 2004. Tehtaan esittelymateriaali. Varian B.V.

Ehder, T. 2005. *Kemian metrologian opas*. Helsinki: Mittatekniikan keskus.

Ettre, L. S. 2000. Chromatography: the Separation Technique of the 20th Century. *Chromatographia* 51, 7–17.

Felinger, A. 1998. *Data Analysis and Signal Processing in Chromatography*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V.

Fowles, I. A. 1995. *Gas Chromatography*. 2nd ed., West-Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. *Laboratorion analyysitekniikka*. 5. uud. p. Helsinki: Edita Publishing.

Jennings, W., Mittlefehldt, E. & Stremple, P. 1997. *Analytical Gas Chromatography*. 2nd ed., Academic Press.

Kirleis, E. 2004. Sionex microDMx™ Chemical Sensor Incorporated for the First Time into a Commercial Product Release. Lehdistöiedote. Sionex Corp.

Krylov, E. V., Nazarov, E. G. & Miller, R. A. 2007. Differential mobility spectrometer: Model of operation. *International Journal of Mass Spectrometry* 266, 76–85.

Martin, A. J. P. & Synge, R. L. M. 1941. A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases. *Biochemical Journal* 35, 1358–1368.

McNair, H. M. & Miller, J. M. 1998. Basic Gas Chromatography. John Wiley & Sons, Inc.

Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M. & Kurki-Suonio, I. 2002. Poltto ja palaminen. 2. täydennetty painos. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino.

Rearden, P. & Harrington, P. 2006. Detection of VOCs using gas chromatography differential mobility spectrometry (GC-DMS). LabPlus international February/March 2006.

Scott, R. P. W. 1996. Chromatographic Detectors. New York, The United States of America: Marcel Dekker, Inc.

System specifications. n.d. DMD:n tekniset tiedot. Sionex Corp.

Teräsahde, P. & Manninen, P. 1997. Kemiallisten analyysimenetelmien validointiohje. Helsinki: Elintarvikevirasto.

The Fitness for Purpose of Analytical Methods. 1998. Opas menetelmien validointiin. Eurachem.

Varian CP-4900 GC. 2006. Tehtaan esite. Varian B.V.

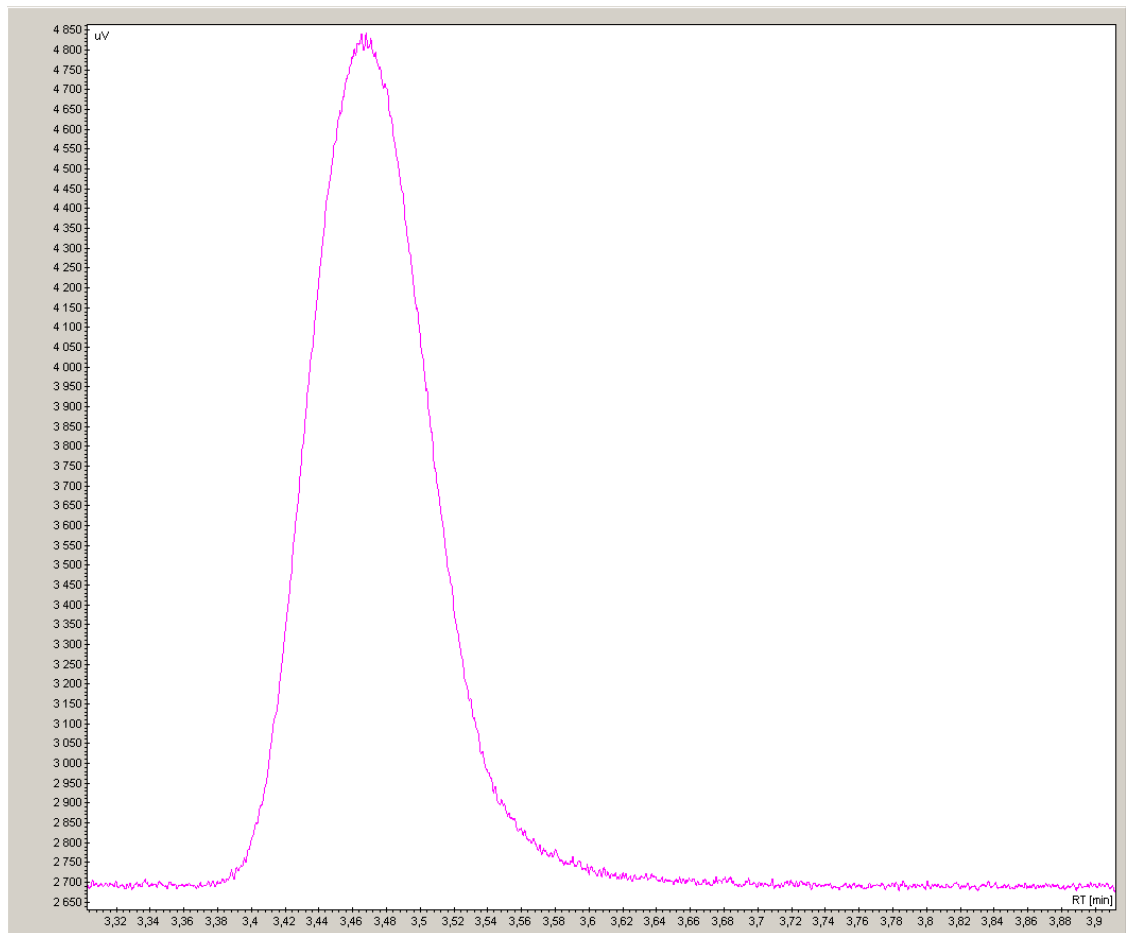
VTT-katsaus 2011. 2012. Esite.

VTT:n historia: 1940-luku. n.d. Viitattu 15.5.2012.
[Http://www.vtt.fi/vtt/vtt_1940s.jsp](http://www.vtt.fi/vtt/vtt_1940s.jsp).

LIITTEET

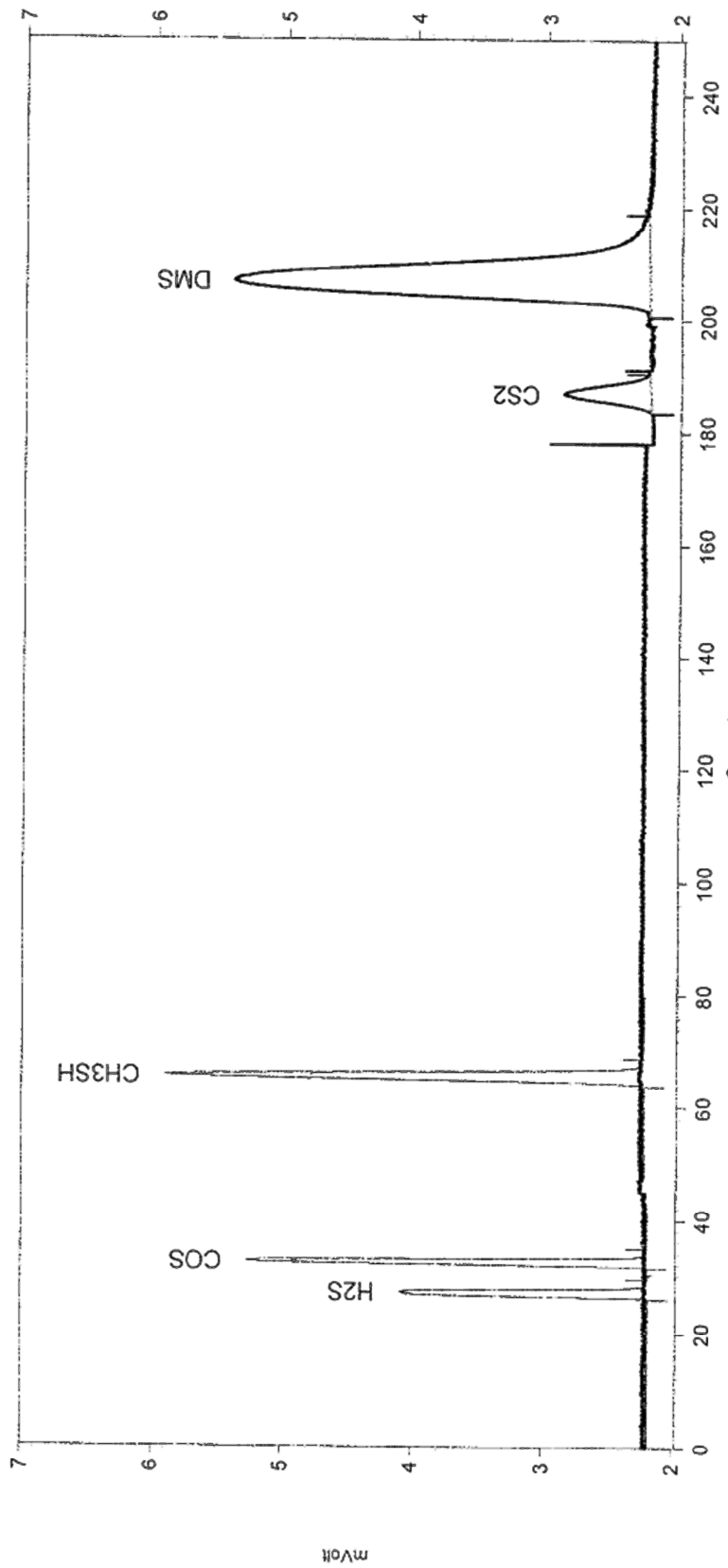
Liite 1. Dimetyylisulfidin kromatogrammi

DMD:n kantokaasuna käytetty VTT:n linjastotyyppiä. Tehtaan viritys $V_{RF} = 1100$ V, $V_C = -10,91$ V. Dimetyylisulfidin pitoisuus 10 ppm.



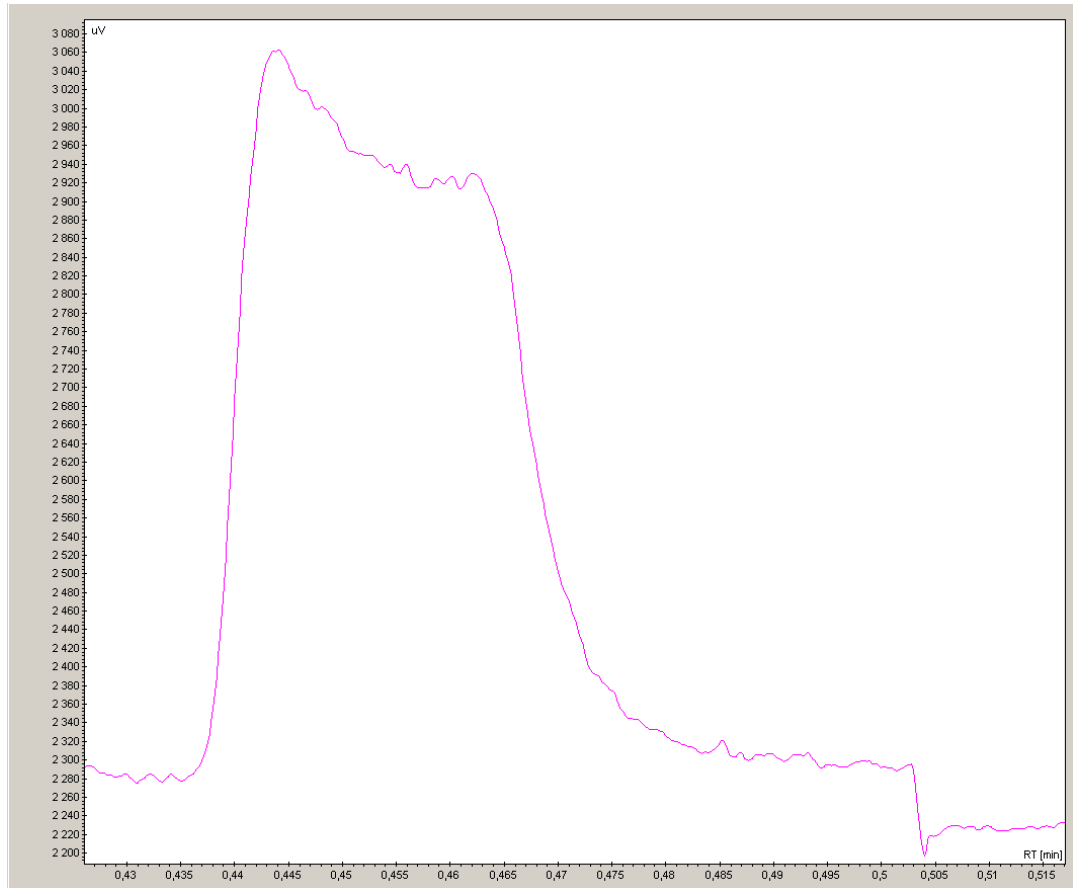
Liite 2. Tehtaan testikromatogrammi

Kaikkien yhdisteiden pitoisuudet n. 10 ppm.

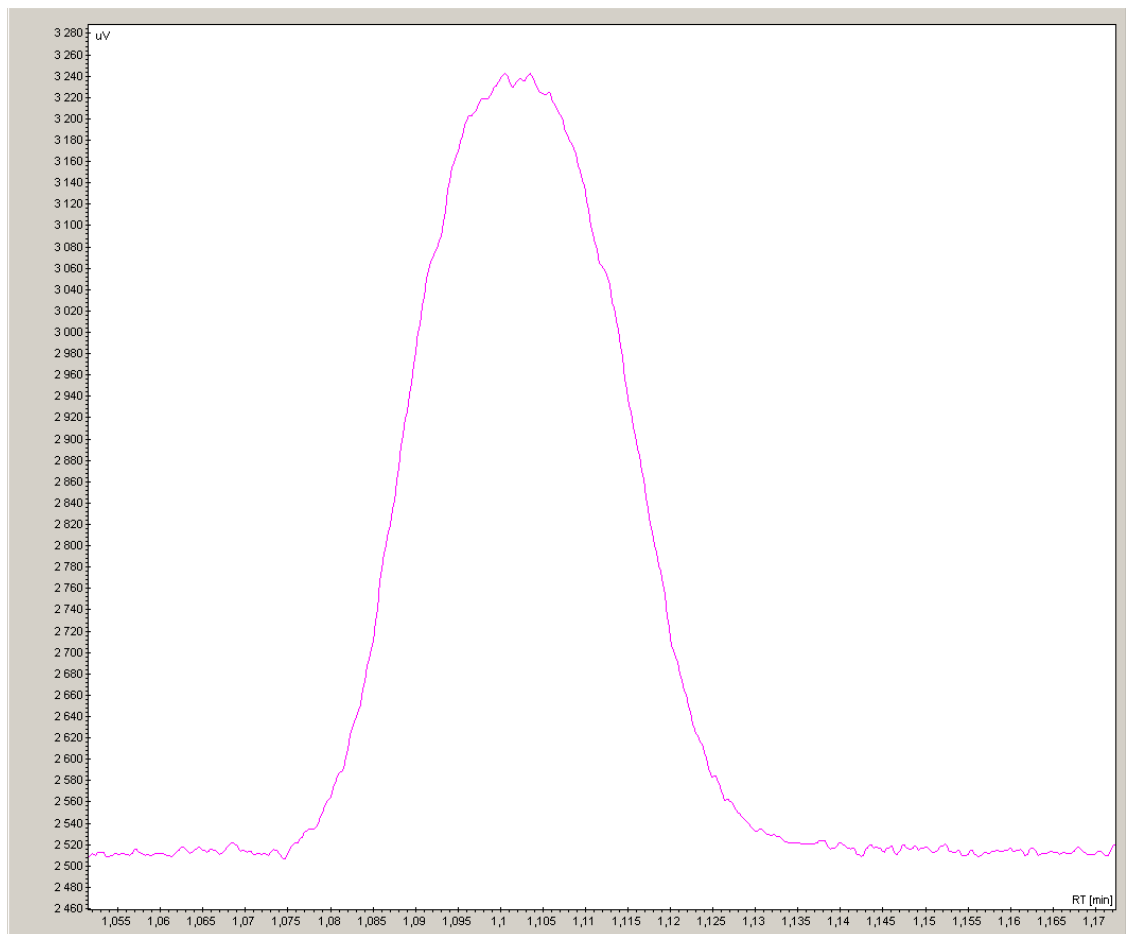


Liite 3. Riikivedyn ja metyyliimerkaptaanin vaste virityksen jälkeen

Riikivety 90 ppm:

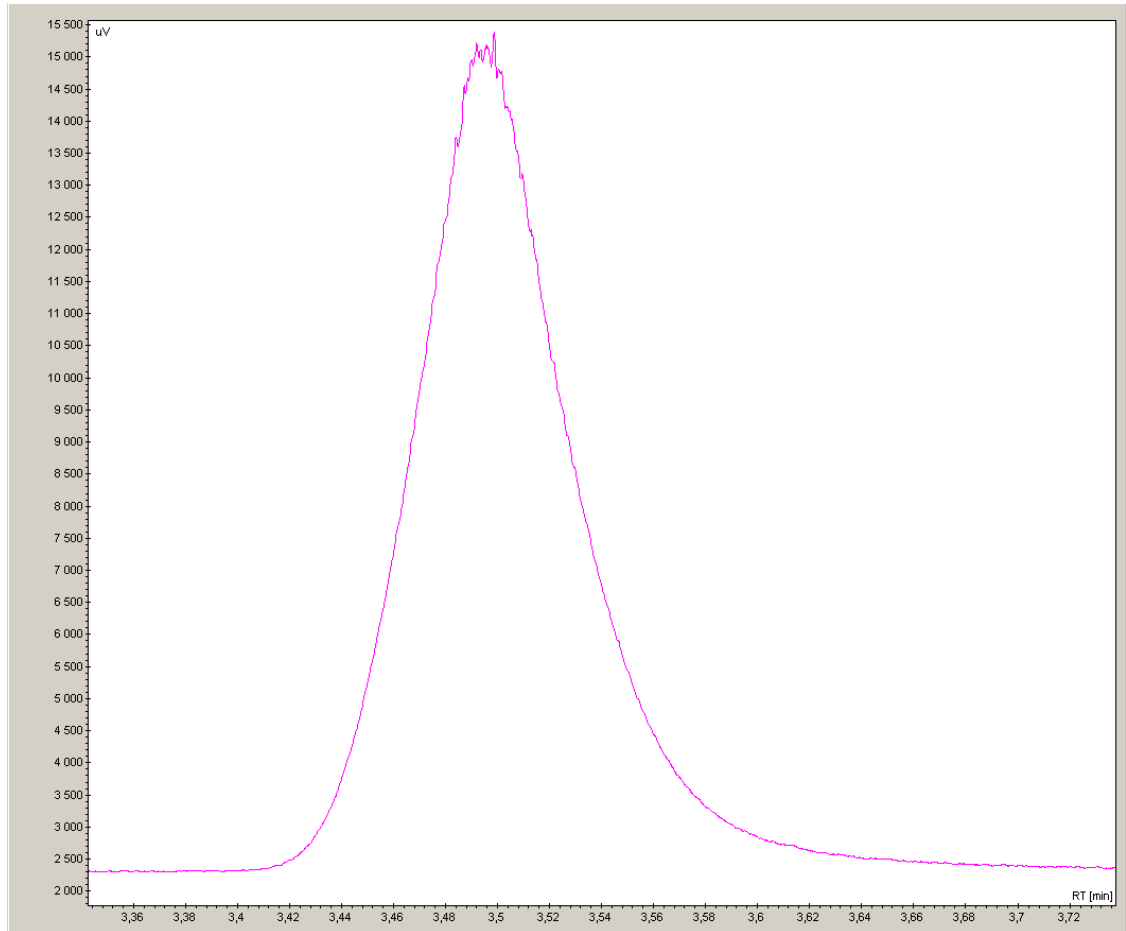


Metyylimerkaptaani 90 ppm:



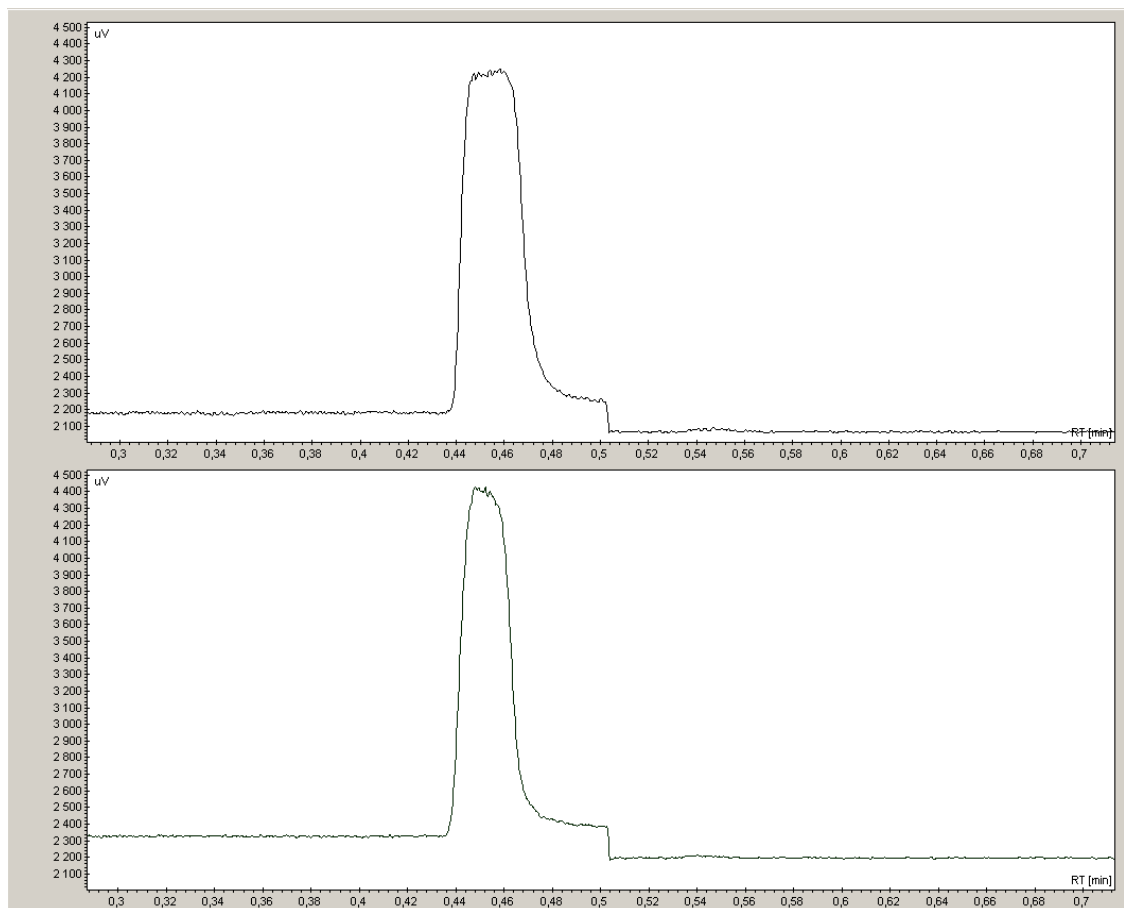
Liite 4. Dimetyylisulfidin kromatogrammi huollon jälkeen

Pitoisuus 10 ppm:



Liite 5. Rikkivetykromatogrammien vertailu

Ylempi kromatogrammi on ajettu 30.3.2011 ja alempi 28.10.2010. Rikkivetypitoisuus molemmissa 50 ppm. Molemmilla kerroilla DMD:n kantokaasuna käytetty AGA:n 6.0 ilmaa.



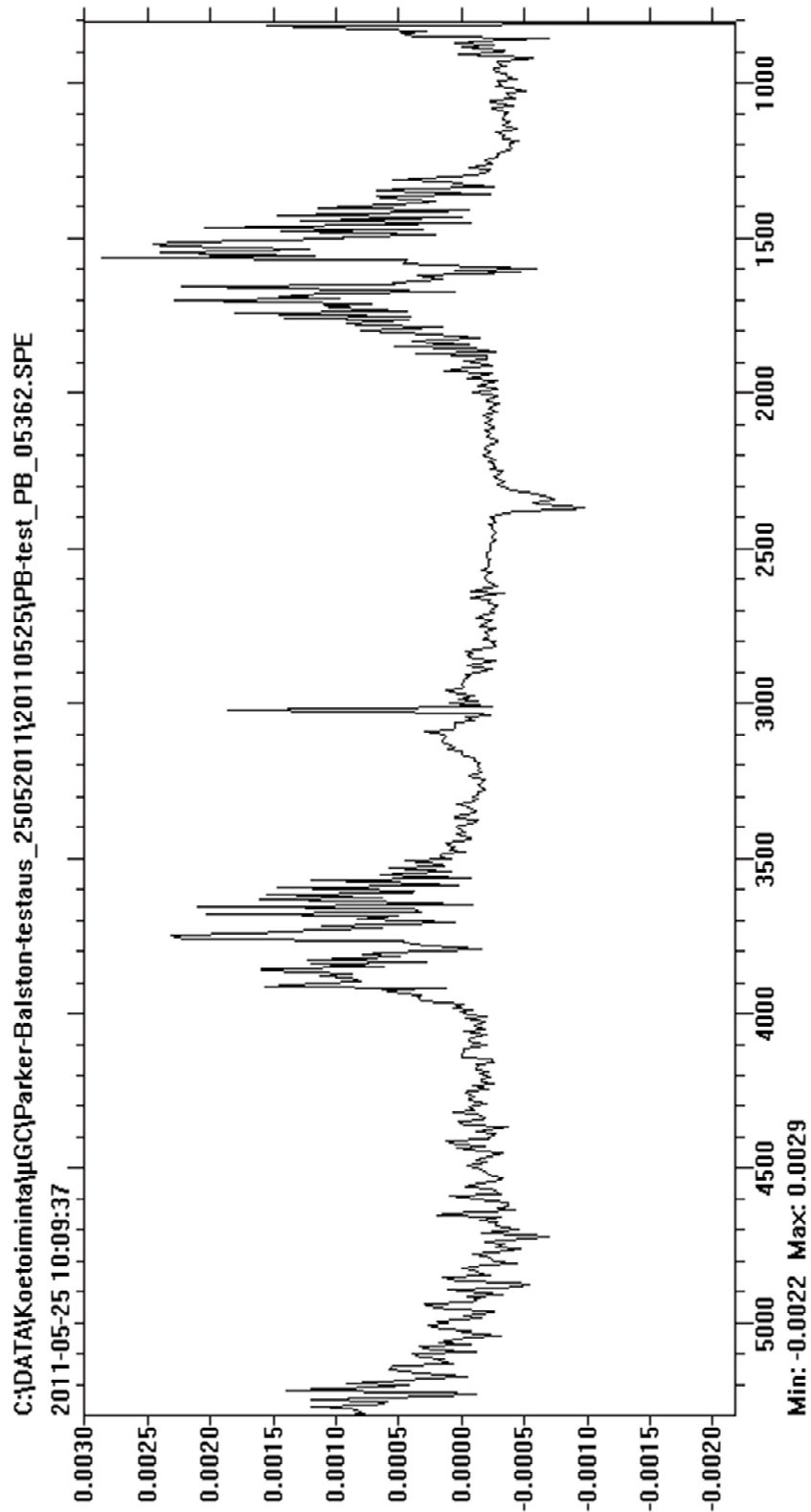
Liite 6. Kaksi kromatogrammia polttokokeista

Kaksi kromatogrammia savukaasunäytteestä. Violetti kromatogrammi otettu n. 1 h 40 min mustan jälkeen.



Liite 7. Absorptiospektri DMD:n kantokaasusta

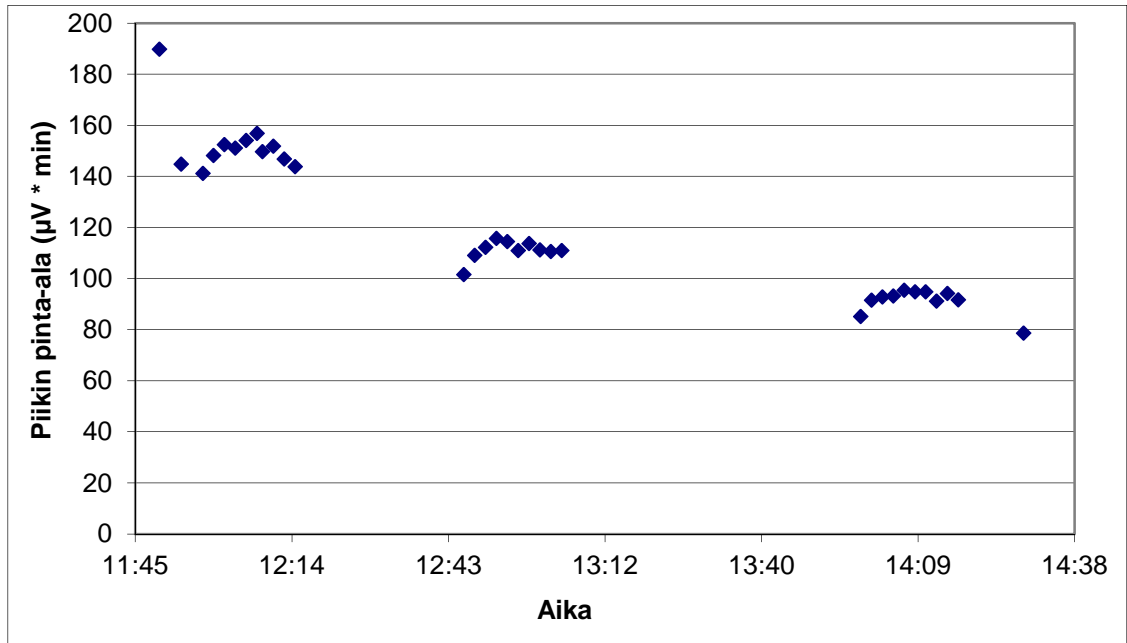
Instrumentti-ilmalinjassa sekä Domnick Hunterin että Parker Balstonin suodattimet ennen mittausta.



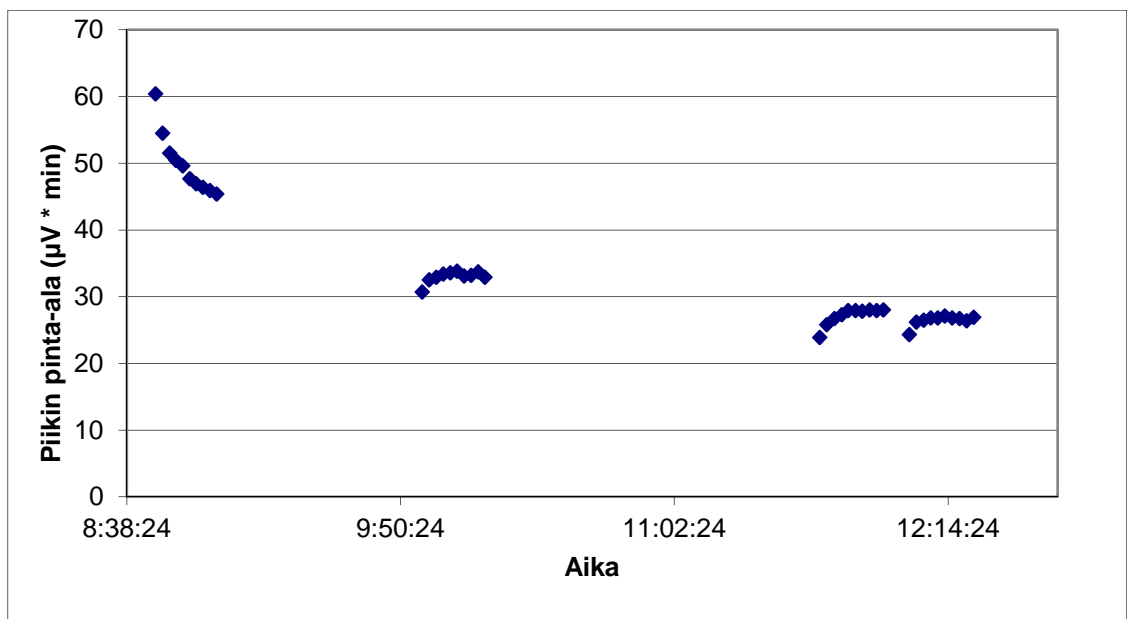
Liite 8. Toistokokeiden tuloksia

Kussakin kuvaajassa on esitetty yksi toistokoesarja. Sarjan aikana näytevirtaus jatkui lakkaamatta, eikä laitteen tilaan tehty muutoksia.

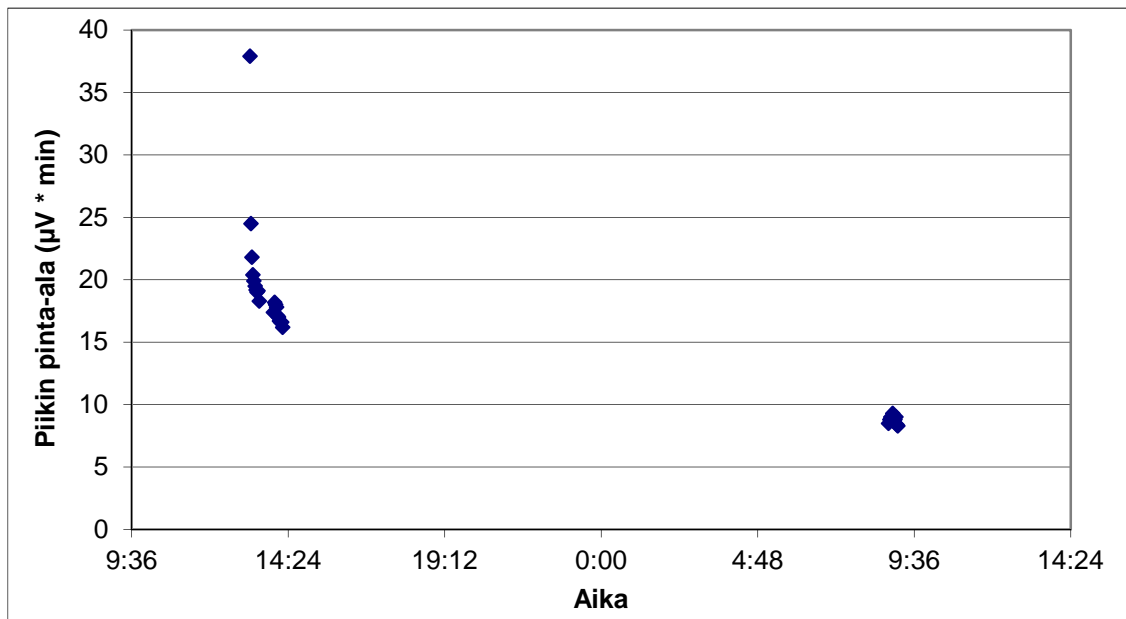
10 ppm rikkivety, 5.8.2011, $V_{RF} = 600 \text{ V}$, $V_C = -3,54 \text{ V}$:



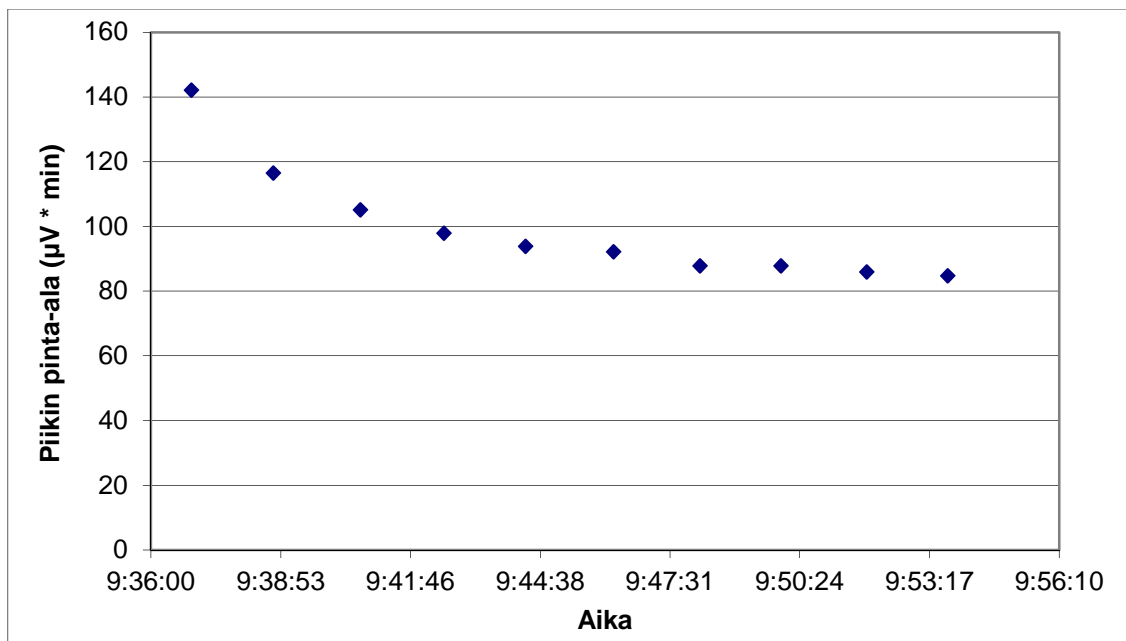
10 ppm rikkivety, 8.8.2011, $V_{RF} = 900 \text{ V}$, $V_C = -14,35 \text{ V}$:



10 ppm rikkivety, 8.8.–9.8.2011, $V_{RF} = 990 \text{ V}$, $V_C = -14,95 \text{ V}$:



10 ppm rikkivety, 9.8.2011, $V_{RF} = 600 \text{ V}$, $V_C = -3,54 \text{ V}$:



Rikkivedyn, metyylimerkaptaanin ja dimetyylisulfidin seos 11.8.2011:

Yhdiste	Pitoisuus	V_{RF}	V_C
H ₂ S	10 ppm	990 V	-15,56 V
MeSH	10 ppm	700 V	-4,55 V
DMS	10 ppm	1100 V	-10,91 V

