

Patrik Paxal

Öljyllä saastuneiden maaperänäytteiden alifaattisten öljyhiilivetyjen ja PAH-yhdisteiden määrittäminen GC-FID- ja GC-MS-tekniikalla

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

8.10.2012

Tekijä Otsikko	Patrik Paxal Öljyllä saastuneiden maaperänäytteiden alifaattisten öljyhiilivetyjen ja PAH-yhdisteiden määrittäminen GC-FID- ja GC-MS-tekniikalla
Sivumäärä Aika	40 sivua + 8 liitettä 8.10.2012
Tutkinto	Laboratorioanalyytikko
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaajat	Kemisti Jari Nuutinen Lehtori Mia Ruismäki
<p>Opinnäytetyössä kehitettiin Suomen ympäristökeskuksen Tutkimus- ja innovaatiolaboratoriolle analyysimenetelmää, jolla alifaattiset öljyhiilivedyt ja PAH-yhdisteet saadaan analysoitua eri fraktioista. Menetelmäkehityksellä vastattiin asetuksen 214/2007 ja TPHCWG-työryhmän (<i>Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group</i>) suosituksiin. Aikaisemmin alkaanien C10–C40 pitoisuus on määritetty summaparametrina standardin SFS-ISO 16703:2004 mukaisesti. PAH-yhdisteiden analysointiin maaperänäytteistä on käytetty standarimenetelmää ISO 18287:2006.</p> <p>Esikäsittelyssä ja fraktioinnissa tutkittiin eri valmistajien SPE-patruunoita ja silikapylväsfraktiointia. Vertailun vuoksi alifaattisten öljyhiilivetyjen analysointiin otettiin mukaan myös standardin SFS-ISO 16703:2004 mukainen Florisil-puhdistus. Biotage ISOLUTE EPH-M -patruunat ja silikapylväsfraktiointi osottautuivat kontaminaatiovapaiksi, minkä vuoksi niillä jatkettiin menetelmäkehitystä. Menetelmällä oli tarkoitus päästä mahdollisimman pieniin pitoisuuksiin, jolloin taustan vaikutus oli pystyttävä sulkemaan pois. Alifaattiset öljyhiilivedyt analysoitiin GC-FID-laitteella ja PAH-yhdisteet GC-MS-laitteella.</p> <p>Menetelmäkehityksen lopputuloksena saatiin kaksi eri fraktiointimenetelmää, joita on opinnäytetyössä verrattu toisiinsa. Saantokokeiden, sertifioitujen referenssimateriaalien ja näyttemittausten perusteella saatiin kuva menetelmän pitoisuusalueesta ja toistettavuudesta. Kehitetyllä menetelmällä saadaan määritettyä 16 PAH-yhdistettä maaperänäytteistä ja alifaattiset öljyhiilivedyt summaparametrina C10–C40 tai tarvittaessa fraktioina >C10–C12, >C12–C16, >C16–C21, >C21–C35 ja >C35–<C40.</p> <p>Silikapylväs- ja Biotage ISOLUTE EPH-M SPE-fraktionnille alifaattisten öljyhiilivetyjen saantoprosentit olivat 92–102 % ja rinnakkaismääritysten suhteellinen keskihajonta oli alle 7 %. PAH-yhdisteiden summan keskiarvosuantoprosentit olivat 73–87 % ja tulosjoukon suhteellinen hajonta oli alle 10 %. Menetelmän mittausalueet olivat alifaattisille öljyhiilivedyille 45–2800 µg/ml ja PAH-yhdisteille 6,5–2800 ng/ml.</p>	
Avainsanat	Öljyhiilivedyt, PAH-yhdisteet, fraktiointi, GC-MS, GC-FID, SPE, silikapylväs

Author Title	Patrik Paxal Determination of Aliphatic Petroleum Hydrocarbons and PAHs from Oil-contaminated Soil Samples by GC-FID and GC-MS
Number of Pages Date	40 pages + 8 appendices 8 October 2012
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Jari Nuutinen, Chemist Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>The thesis project was carried out at the Finnish Environment Institute's Research and Innovation Laboratory. The aim of the project was to develop a method for separation of aliphatic petroleum hydrocarbons and PAHs into different fractions. In addition, a method for fractioning aliphatic hydrocarbons was developed. The method development was based on recommendations given in regulation 214/2007 and by the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG).</p> <p>Different manufacturers' SPE-cartridges and silica gel column chromatography were studied for sample pretreatment and fractioning. For comparison, the aliphatic petroleum hydrocarbons were also analyzed based on the ISO 16703:2004 Florisil purification. For final testing, Biotage ISOLUTE EPH-M cartridges and silica gel column chromatography were chosen, because they were free from contaminations. The method was designed for small levels; therefore, all background contaminations were excluded. Aliphatic petroleum hydrocarbons were analyzed by GC-FID and aromatic compounds by GC-MS.</p> <p>As a result of the method development, two different fractionation methods were developed and compared to each other. The recovery studies, certified reference material and sample testing gave a picture of the method determination limits and reproducibility. By the developed method, determination of 16 PAH-compounds and aliphatic petroleum hydrocarbons in the soil samples is possible. The aliphatic petroleum hydrocarbons are determined as C10-C40 sum parameters or, if fractioning is needed, as >C10-C12, >C12-C16, >C16-C21, >C21-C35 and >C35-<C40 sub-fractions.</p> <p>Recoveries for aliphatic hydrocarbons were 92-102 %, and the relative standard deviation was less than 7%. Recoveries of PAH-compounds were 73-87 %, and the relative standard deviation was less than 10%. The calibration range used for aliphatic petroleum hydrocarbons was 45-2800 µg/ml and for PAHs 6.5-2800 ng/ml.</p>	
Keywords	Petroleum hydrocarbons, fractionation, PAH compounds, GC-MS, GC-FID, SPE, silica column chromatography

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Alifaattiset ja aromaattiset öljyhiilivedyt saastuneessa maaperässä	2
2.1	Lainsäädäntö	4
2.2	Alifaattiset öljyhiilivedyt ja niiden jakeet	6
2.3	PAH-yhdisteet	7
3	Alifaattisten öljyhiilivetyjen ja PAH-yhdisteiden analysointimenetelmät	9
3.1	Katsaus analyysimenetelmiin	9
3.2	Fraktiointi ja puhdistus	10
4	Materiaalit ja laitteistot	13
4.1	Reagenssit	13
4.2	SPE-patruunat	15
4.3	Laitteistot ja laitteistoparametrit	15
5	Työn toteutus	19
5.1	Kalibrointi- ja referenssiluosten valmistus	19
5.2	Kontaminaatiotestaus	21
5.3	Eluointitulavuudet	23
5.4	Koejärjestely	23
5.5	Puhdistus ja fraktiointi	24
6	Tulokset ja päätelmät	26
6.1	Saantokoetulokset	26
6.2	Näytemittausten tulokset	30
7	Yhteenveto	36
	Lähteet	38

Liitteet

- Liite 1. Öljyhiilivetyjen fraktiokohtaiset pitoisuudet
- Liite 2. Fraktiokohtainen kromatogrammi öljyhiilivetykalibrintiliuokselle STD 5
- Liite 3. PAH-yhdisteiden kalibrintiliukset
- Liite 4. TIC-kromatogrammi PAH-kalibrintiliuokselle STD 5
- Liite 5. Surrogaatti ja sisäiset standardit
- Liite 6. Synteettiset liukset saantokokeita varten
- Liite 7. LGC 6188-sedimentille saadut kromatogrammit PAH-yhdisteille
- Liite 8. Näytteenkäsittelyprosessi

Lyhenteet

%RDS	<i>Relative standard deviation, suhteellinen keskihajonta</i>
BAM	<i>Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung</i>
EC	<i>Equivalent Carbon, hiiliekvivalentti</i>
EPA	<i>US Environmental Protection Agency</i>
EPH	<i>Extractable Petroleum Hydrocarbons, uuttuvat öljyhiilivedyt</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LNAPL	<i>Light non-aqueous phase liquids</i>
MW	<i>Molecular weight, moolimassa</i>
PAH	Polysykliset aromaattiset hiilivedyt
PTFE	Polytetrafluorieteeni, teflon
RT	Retentioaikaliuos, joka sisältää C10, C12, C16, C21, C35 ja C40 n-alkaaneja
SFS	Suomen Standardisoimisliitto
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
SPE	<i>Solid-phase extraction, kiinteäfaasiuutto</i>
SYKE	Suomen ympäristökeskus
TCA	<i>Tolerable Concentration Air, sallittu hengitysilman enimmäispitoisuus</i>
TDI	<i>Tolerable Daily Intake, sallittu päivittäinen enimmäissaanti</i>
TPHCWG	<i>Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group</i>

1 Johdanto

Öljyhiilivedyt ja PAH-yhdisteet voivat vaikuttaa maa- ja ekosysteemeihin haitallisesti kerääntymällä maaperään ja sedimentteihin. Leviämisen ja hajoamisen takia niiden koostumus voi muuttua ja vaikuttaa myrkyllisyysasteeseen. PAH-yhdisteiden tunnetaan aiheuttavan syöpäriskin. Saastuneen tai pilaantuneen maaperän puhdistamisesta ja velvoitteista sekä pilaamiskiellosta säädetään ympäristösuojelulaisissa (86/2000). Lisäksi valtioneuvoston asetuksessa 214/2007 annetaan maaperän haitallisten aineiden pitoisuuksien kynnys- ja ohjearvoja. Asetuksessa 214/2007 annetaan raja-arvoja kuudelle PAH-yhdisteelle, sekä 16 EPA-PAH -yhdisteen summan raja-arvo. TPHCWG-työryhmän mukaan on suositeltavaa tutkia yhdisteitä EC-numeroiden (*Equivalent Carbon*, hiilikvivalentti) mukaan.

Tällä hetkellä öljyhiilivetyjen analysointiin käytetään standardimenetelmää SFS-ISO 16703:2004. Menetelmällä saadaan määritettyä maanäytteistä kiehumispistealueella 175–525 °C olevien alkaanien C₁₀H₂₂–C₄₀H₈₂ kokonaispitoisuus GC-FID:llä. Menetelmillä ei saada fraktioitua alifaattisia öljyhiilivetyjä, eikä määritettyä PAH-yhdisteitä. Fraktioinnin avulla saadaan tietoa erilaisista öljyhiilivedyistä maaperänäytteissä. PAH-yhdisteiden analysointiin maaperänäytteistä on olemassa standardi ISO 18287:2006, jossa analysointitekniikkana käytetään GC-MS-tekniikkaa.

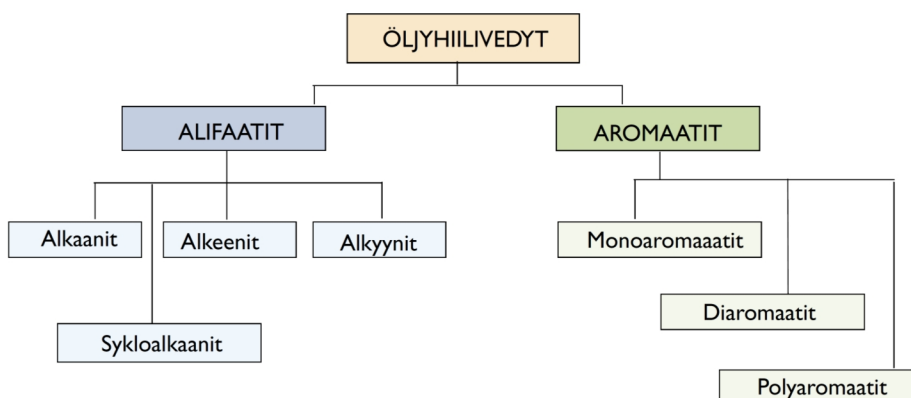
Tämä opinnäytetyö tehtiin Suomen ympäristökeskuksen Tutkimus- ja innovaatiolaboratorio -yksikölle. Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää menetelmä, jolla saadaan alifaattiset öljyhiilivedyt ja PAH-yhdisteet kerättyä eri fraktioihin. Menetelmäkehityksellä oli tarkoitus vastata asetuksen 214/2007 ja TPHCWG-työryhmän antamiin suosituksiin fraktioinnin osalta. Menetelmäkehityksessä testattiin eri puhdistus- ja fraktiointitekniikoita, sekä mukautettiin maanäytteiden analytiikkaa GC-FID- ja GC-MS-laitteille.

Opinnäytetyössä on esitetty tarkemmin kaksi eri fraktiointimenetelmää, sekä verrattu alifaattisen öljyhiilivetyjen puhdistukseen käytettyä standardin SFS-ISO 16703:2004 mukaista Florisil-puhdistusta näihin. Menetelmää kehitettiin yleisimmin tutkituille 16 EPA-PAH -yhdisteelle. Öljyhiilivetyjen analysointiin käytettiin GC-FID-laitetta *on-column*-tekniikalla ja PAH-yhdisteiden analysointiin GC-MS-laitetta SIM-tekniikalla.

2 Alifaattiset ja aromaattiset öljyhiilivedyt saastuneessa maaperässä

Öljyhiilivetyjä ja PAH-yhdisteitä voi päästä maaperään ja vesistöihin eri lähteistä, kuten esimerkiksi öljyntuotannosta, öljysäiliöistä, öljyputkistoista, teollisuusprosesseista ja huoltoasemaympäristöistä. 1970-luvulla huomattiin, että öljyhiilivedyt voivat siirtyä pilaantuneesta maaperästä maa- ja vesiekosysteemeihin ja vaikuttavat niiden toimintaan haitallisesti. [1.]

Raakaöljy on seos fossiilisista materiaaleista, jotka ovat pääasiassa kasviperäistä alkuperää. Raakaöljy sisältää tuhansia orgaanisia yhdisteitä ja pienemmän määrän epäorgaanisia yhdisteitä. Raakaöljyn kemiallinen koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat suuresti. Raakaöljy saattaa sisältää myös rikkiä, typpeä ja happea sisältäviä hiilivetyjä sekä raskasmetalleja. Kuvassa 1 on esitetty öljyhiilivetyjen ryhmittely rakenteen mukaan. [1; 2, s. 149.]



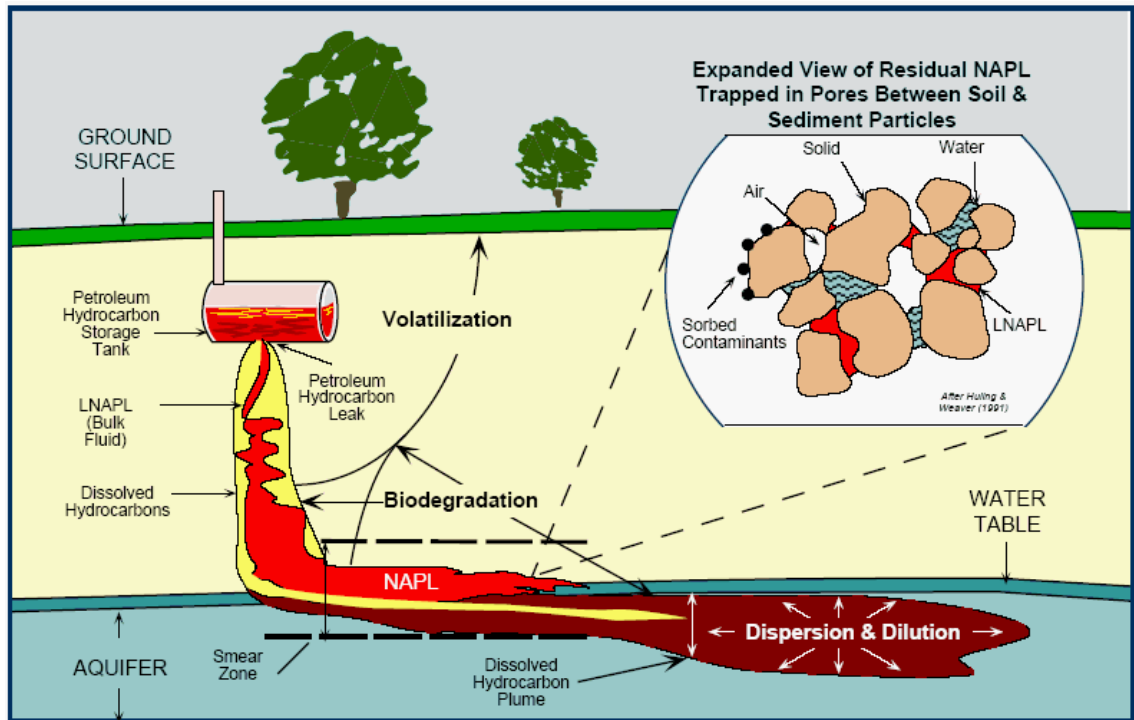
Kuva 1. Öljyhiilivetyjen ryhmittely molekyyliarakenteen mukaan [2, s.149].

Raakaöljystä jalostetaan erilaisia puhdistettuja tuotteita, enimmäkseen polttoaineita. Niiden koostumus tunnetaan ja ne on tavallisesti määritetty tietyille kiehumispistealueelle. Erilaisia öljytuotteita on listattu taulukossa 1, josta nähdään tuotteen pääkomponentit ja kiehumispistealueet. [1.]

Taulukko 1. Öljytuotteiden pääkomponentteja ja kiehumispistealueita [2, s.149].

Tuote	Hiililuku	Yhdisteet	Kiehumispistealue
Bensiini	C4–C12	BTEX-yhdisteet, muut monoaromaatit ja haaroittuneet alkaanit, pienempiä määriä n-alkaaneita, alkeeneita, sykloalkaaneita ja naftaleeneja, lisäaineina MTBE:tä ja muita hapettimia	40–200 °C
Keroseeni	C6–C16	Sykloalkaanit ja n-alkaanit, pienempiä määriä monoaromaatteja ja haaroittuneita alkaaneja, hyvin vähän BTEX- ja PAH-yhdisteitä	150–300 °C
Dieselöljy ja kevyt polttoöljy	C8–C21	N-alkaanit, haaroittuneet alkaanit ja sykloalkaanit, pienempiä määriä monoaromaatteja, naftaleeneja ja PAH-yhdisteitä	200–325 °C
Raskas polttoöljy	C12–C34 (ja yli)	N-alkaanit, haaroittuneet alkaanit ja sykloalkaanit, raskaat PAH-yhdisteet (asfalteenit ja hartsit), monoaromaatteja ja naftaleeneja, rikkiä ja typpeä sisältäviä hiilivetyjä	350–700 °C
Voitelu- ja moottoriöljy	C18–C34 (ja yli)	Haaroittuneet alkaanit ja sykloalkaanit, PAH-yhdisteet, mono- ja diaromaatit	325–600 °C

Maaperässä öljyn sisältämät hiilivedyt voivat esiintyä maa-aineeseen sitoutuneena, liuenneena, LNAPL-nesteenä (*light non-aqueous phase liquids*) tai haihtuneena huokoskaasussa (kuva 2). Faasien väliseen jakautumiseen vaikuttavat öljypäästön luonne ja öljyn ominaisuudet sekä maaperän laatu. Öljyhiilivedyt voivat kerääntyä (akkumuloidua) maaperään ja sedimentteihin, josta ne voivat leviämisen ja hajoamisen takia muuttua. Haihtuvat öljyhiilivedyt haihtuvat nopeasti maa-aineen tai sedimentin pinnasta. Ne haihtuvat hitaammin syvemmistä kerroksista, varsinkin jos maa-aines on hienojakeista. Tämä vaikuttaa niiden koostumukseen ja myrkyllisyyteen. Prosessit jotka pääasiassa muuttavat öljyhiilivetyjä ovat hajoaminen, haihtuminen, liukeneminen ja biodegradaatio (biologinen hajoaminen). [1; 2, s.149–151.]



Kuva 2. Öljyn sitoutuminen maa-aineeseen tai sedimentin eri faaseihin [3].

Öljyhiilivetyjen biologinen hajoaminen tapahtuu nopeimmin pienen molekyylipainon omaavilla suoraketjuisilla alkaaneilla, tämän jälkeen haaroittuneilla alkaaneilla. Suuremman molekyylipainon alkaaneilla biologinen hajoaminen on hitaampaa. PAH-yhdisteiden ja syklisten alkaaneiden biodegradaatio ei onnistu lainkaan, ja siksi hajoaminen on todella hidasta. Tämä johtaa siihen, että raskaiden öljyhiilivetyjen pitoisuus maaperässä kasvaa. [1; 2, s. 149–151.]

2.1 Lainsäädäntö

Saastuneen tai pilaantuneen maaperän puhdistamisesta ja velvoitteista sekä pilaamiskiellosta säädetään ympäristösuojelulaisissa (86/2000). Pilaantumisella tarkoitetaan sellaista maaperää, jonka laatu voi aiheuttaa vaaraa tai haittaa terveydelle, ympäristölle ja viihtyvyydelle. Valtioneuvoston asetuksessa 214/2007 (PIMA-asetus) annetaan maaperän haitallisten aineiden pitoisuuksien kynnyks- ja ohjearvoja. Taulukossa 2 on esitetty asetuksen 214/2007 mukaiset raja-arvot. Ohjearvoissa on huomioitu ekologiset riskit (e) ja terveysriskit (t). [2 s. 7.]

Taulukko 2. Asetuksen 214/2007 mukaiset raja-arvot PAH-yhdisteille ja öljyjakeille. Ekologiset riskit (e) ja terveysriskit (t) on huomioitu ohjearvoissa. [4.]

Yhdiste	Kynnysarvo (mg/kg)	Alempi ohjearvo (mg/kg)	Ylempi ohjearvo (mg/kg)
Antraseeni	1	5 (e)	15 (e)
Bentso(a)antraseeni	1	5 (e)	15 (e)
Bentso(a)pyreeni	0,2	2 (t)	15 (e)
Bentso(k)fluoranteeni	1	5 (e)	15 (e)
Fenantreeni	1	5 (e)	15 (e)
Naftaleeni	1	5 (e)	15 (e)
PAH ¹	15	30 (e)	100 (e)
Keskitisleet (>C10–C21 ²)	-	300	1000
Raskaat öljyjakeet (>C21–C40 ²)	-	600	2000
Öljyjakeet (>C10–C40 ²)	300	-	-

¹ PAH- yhdisteiden summapitoisuus sisältäen seuraavat yhdisteet: antraseeni, asenaftaeni, asenaftyleeni, bentso(a)antraseeni, bentso(a)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(g,h,i)peryleeni, bentso(k)fluoranteeni, dibentso(a,h)antraseeni, fenantreeni, fluoranteeni, fluoreeni, indeno(1,2,3-c,d)pyreeni, kryseeni, naftaleeni ja pyreeni

² n-parafiinisarja kaasukromatografisessa analyysissä

Kynnysarvolla tarkoitetaan haitallisen aineen pitoisuustasoa, jota voidaan pitää merkityksettömän pienenä ympäristö- ja terveysriskin aiheuttajana riippumatta maa-aineksen sijainnista tai käyttötarkoituksesta. Maa-aineesta, joka jää kynnysarvon alle, ei pitäisi aiheutua riskejä maaperän, pohjaveden tai muun ympäristön pilaantumisella. Alempi ohjearvo kuvaa pitoisuustasoa, jossa riskejä voidaan pitää hyväksyttävänä tavallisessa maankäytössä. Pitoisuustasojen ylittäessä ohjearvon voidaan ympäristö- ja terveysriskejä pitää mahdollisena. Ylemmällä ohjearvolla kuvataan suurinta hyväksyttävää pitoisuustasoa epäherkässä maankäytössä. Epäherkällä maankäytöllä tarkoitetaan maa-alueita esimerkiksi teollisuus- ja varastoalueilla. [2, s. 9; 5, s. 43–44.]

2.2 Alifaattiset öljyhiilivedyt ja niiden jakeet

Nykyisessä asetuksessa 214/2007 öljyhiilivedyt on jaoteltu hiililuvun perusteella kolmeen jakeeseen (fraktioon): bensiinijakeet (C5–C10), keskitisleet (>C10–C21) ja rasfaat öljyjakeet (>C21–C40), joille on annettu ohjearvot. Lisäksi asetuksessa on annettu kynnysarvo öljyjakeille (>C10–C40). Arvioidessa ympäristö- ja terveysriskejä on kuitenkin suositeltavaa käyttää fraktiokohtaista lähestymistapaa. Fraktiokohtainen riskinarviointi perustuu *Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group* (TPHCWG) -työryhmän antamaan ohjeistukseen, jota sovelletaan jo monessa maassa. Öljyhiilivedyt jaetaan hiiliekvivalenttien mukaan (*EC, Equivalent Carbon*) kuuteen alifaattiseen ja seitsemään aromaattiseen fraktioon. Samaan fraktioon kuuluvilla öljyhiilivedyillä voidaan olettaa olevan samankaltaiset ominaisuudet alkuperäisen öljytuotteen koostumuksesta riippumatta, jolloin niiden myrkyllisyys ja ympäristökäyttäytyminen on samanaista. Taulukossa 3 on kuvattu eri fraktioiden myrkyllisyyden vaikutuksia. [2, s. 150; 5, s. 240.]

Taulukko 3. Öljyhiilivetyfraktioiden sallittu päivittäinen enimmäissaanti (TDI) ja hengitysilman enimmäispitoisuus (TCA), sekä vaikutukset kohde-eliimiin [2, s.156].

Fraktio	TDI (µg/kg/vrk)	TCA (µg/m ³)	Kriittiset vaikutukset/ kohde-elimet
Alifaattiset			
>EC5-EC8	2000	18 400	Hermosto
>EC8-EC16	100	1 000	Maksa ja veri
>EC16-EC35	2000	-	Maksa
Aromaattiset			
>EC5-EC8	200	400	Maksa ja munuaiset
>EC8-EC16	40	200	Kehon, maksan ja munuaisten paino
>EC16-EC35	30	-	Munuaiset

EC-numero määräytyy yhdisteen kiehumispisteen mukaan verrattuna n-alkaanien retentioaikaan kaasukromatografiassa. Yhdisteille joiden kiehumispisteet tunnetaan, voidaan EC-numero saada laskennallisesti. Esimerkiksi heksaani sisältää kuusi hiiliatomia ja sen kiehumispiste on 69 °C, täten sen EC-numero on kuusi. Heptaani (kiehumispiste 98 °C) sisältää seitsemän hiiliatomia ja sen EC-numero on seitsemän. Bentseeni sisältää myös kuusi hiiliatomia, mutta sen kiehumispiste on 80 °C. EC-numero määräytyy nyt kiehumispistejärjestyksen ja retentioajan mukaan kaasukromatografiassa. Perustuen heksaanin ja heptaanin kiehumispisteisiin ja retentioaikoihin on bentseenin EC-numero 6,5. [6.]

2.3 PAH-yhdisteet

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH-yhdisteet) ovat ryhmä yhdisteitä, johon voidaan laskea noin 10 000 yhdistettä. Kuitenkin todella pieni määrä näistä yhdisteistä esiintyy huomattavina määrinä luonnossa. PAH-yhdisteitä syntyy epätäydellisen palamisen seurauksena, ja niitä tavataan myös kreosoottiöljyssä ja muissa kivihiiliperäisissä öljyissä, dieselöljyissä, moottoriöljyissä, noessa, asfaltissa ja bitumissa. PAH-yhdisteet koostuvat aromaattisista renkaista, jotka ovat sulautuneet yhteen tai yhdistyvät toisiinsa sidoksella. Yhdisteillä ei ole substituentteja eivätkä ne sisällä heteroatomeita. Kevyet PAH-yhdisteet sisältävät alle neljä bentseenirengasta ja raskaat enemmän kuin neljä. Raskaammat PAH-yhdisteet ovat pysyvämpiä ja myrkyllisempiä kuin kevyet. Yhdisteet ovat lipofiilisiä luonnossa, mutta toisia PAH-yhdisteitä on myös tavattu vesiympäristöissä. PAH-yhdisteet voidaan jakaa fraktioihin myös EC-numeron perusteella. Taulukossa 4 on PAH-yhdisteiden EC-numerot. [7; 8.]

Taulukko 4. PAH-yhdisteiden EC-numerot [6].

Yhdiste	Hiiliatomien lukumäärä	EC-numero
Naftaleeni	10	11,69
2-metyyli-naftaleeni	11	12,84
1-metyyli-naftaleeni	11	12,99
Asenaftyleeni	12	15,06
Asenaftteeni	12	15,50
Fluoreeni	13	16,55
Fenantreeni	14	19,36
Antraseeni	14	19,43
Fluoranteeni	16	21,85
Pyreeni	16	20,80
Bentso[a]antraseeni	18	26,37
Kryseeni	18	27,41
Bentso[b]fluoranteeni	20	30,14
Bentso[k]fluoranteeni	20	30,14
Bentso[a]pyreeni	20	31,34
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	22	35,01
Bibenzo[a,h]antraseeni	22	34,01
Bentso[g,h,i]peryleeni	22	34,01

PAH-yhdisteiden tiedetään aiheuttavan syöpäriskin, esimerkiksi bentso(a)pyreeni ja dibentso[a,h]antraseeni ovat tunnettuja karsinogeneeneja. Vaikka kaikkia PAH-yhdisteitä ei ole luokiteltu karsinogeenisiksi, voivat ne toimia niin kutsuttuina tehosteaineina. Altistumista vain yhdelle PAH-yhdisteelle ei tapahdu, koska PAH-yhdisteet esiintyvät aina komplekseina. Tutkimukset ja menetelmät ovat yleensä keskittyneet 16 PAH-yhdisteen monitorointiin, joita EPA (*US Environmental Protection Agency*) korosti 1970-luvulla. Tästä syystä myös monet nykypäivän menetelmät, standardit ja reagenssit ovat suunniteltuja 16 EPA-PAH analytiikkaan niin elintarvikkeista kuin ympäristönäytteistäkin. Kahdeksan näistä 16 PAH-yhdisteestä tiedetään olevan mutageenisia ja karsinogeenisiä. [7; 8.]

3 Alifaattisten öljyhiilivetyjen ja PAH-yhdisteiden analysointimenetelmät

3.1 Katsaus analyysimenetelmiin

Öljyhiilivetyjen analysointiin on olemassa standardisoitu menetelmä SFS-ISO 16703:2004 (*Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography*), johon myös SYKE:n akkreditoitu menetelmä pitkälti perustuu. Menetelmällä saadaan määritettyä mineraaliöljypitoisuus maanäytteistä kiehumispistealueella 175–525 °C olevien alkaanien C₁₀H₂₂–C₄₀H₈₂ kokonaispitoisuus GC-FID:llä. Menetelmällä ei saada fraktioitua alifaattisia öljyhiilivetyjä, eikä määritettyä PAH-yhdisteitä. [9.]

Menetelmä SFS-ISO 16703:2004 perustuu homogeenisen maanäytteen uuttamiseen asetonilla ja heksaanilla ravistelijassa tai ultraäänen avulla. Asetonia käytetään uutossa apuna, koska sillä on kyky uutata myös aggregaatteja. Orgaaninen faasi pestään vedellä ja faasista poistetaan pooliset yhdisteet Florisilin avulla. Puhdistettu näyteuute analysoidaan GC-FID:llä ja pitoisuus lasketaan käyttäen ulkoista kalibrointia. Uuton ja puhdistusvaiheen onnistumista seurataan C₄₀:n saannon avulla. [9.]

PAH-yhdisteiden analysointiin maaperänäytteistä on olemassa standardi ISO 18287:2006 (*Soil quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)*). Menetelmässä maanäyte uutetaan ravistelijassa asetonilla ja petroleetterillä, minkä jälkeen orgaaninen faasi pestään vedellä. Uutteen puhdistukseen käytetään silikapylvästä ja puhdistettu uute konsentroidaan tarvittaessa typpihaihdutuksella. Analysointitekniikkana käytetään GC-MS-tekniikkaa sisäisen standardin menetelmällä. Uuton ja puhdistusvaiheen onnistumista voidaan seurata surrogaattien avulla. Surrogaatit ovat yhdisteitä, jotka muistuttavat kemialliselta koostumukseltaan analyyttejä. Surrogaatteja lisätään tunnettu pitoisuus näytteeseen tai näyteuutteeseen, jotta voidaan arvioida esikäsittelyn onnistuneisuutta. [10.]

3.2 Fraktiointi ja puhdistus

SPE-patruunoiden valmistajilla on valmiita ohjeita alifaattisen öljyhiilivetyjen ja PAH-yhdisteiden fraktiointiin. Näitä ovat esimerkiksi Phenomenexin Strata EPH, Restekin Massachusetts EPH ja Biotagen ISOLUTE EPH-M -patruunat. Fraktiointia on mahdollista tehdä myös silikapylväällä. [11; 12; 13; 14.]

Keskeistä kaikille yllä mainituille patruunoille on, että näyteuute on heksaanissa. Kaikki SPE-patruunat vaativat myös kunnostusvaiheen ennen varsinaista näytteen lisäystä ja eluointia. Kaikki vaiheet suoritetaan ilman vakuumia. Taulukkoon 5 on koottu eri patruunavalmistajien suosittelemia kunnostus- ja eluointimääriä. [11; 12; 13.]

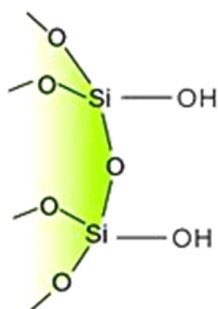
ISO/CD 16558-2 -standardiesityksen mukaan fraktiointi on mahdollista tehdä silikapylväällä. Silikan tulee olla raekooltaan 63–200 µm (70–230 mesh) ja aktivoitu vähintään 16 h 140 °C:ssa. Silikapylväs kootaan lasikoloniin, jonka sisähalkaisija on noin 10 mm. Ensin lasikoloniin pohjalle laitetaan lasivillaa tai PTFE-fritti, minkä jälkeen 3 g silikaa ja 2 g natriumsulfaattia. Natriumsulfaattia pitää kuivata ennen käyttöä vähintään 2 h 550 °C:ssa. [14.]

Taulukko 5. Eri puhdistus- ja fraktiointimenetelmien vertailu [11; 12; 13; 14].

	Phenomenex Strata EPH	Restek Massachusetts EPH	Biotage ISOLUTE EPH-M	ICO/CD 16558-2 Silikapylväs
Kunnostus	Heksaani 30 ml	Heksaani 30 ml	Heksaani 20 ml	Dikloorimetaani 10 ml + Heksaani 10 ml
Näytemäärä heksaanissa	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Alifaattisten öljyhiilivetyjen eluointi	Heksaani 11 ml	Heksaani 17–20 ml	Heksaani 12 ml	Heksaani 2 x 1 ml 3 x 4 ml
PAH-yhdisteiden eluointi	Dikloorimetaani 20 ml	Dikloorimetaani 20 ml	Dikloorimetaani 20 ml	Dikloorimetaani 3 x 4 ml

GC-FID:llä analysoitavat alifaattiset öljyhiilivedyt voidaan vielä jakaa seuraaviin fraktioihin kromatogrammien pinta-alojen perusteella: >C10–C12, >C12–C16, >C16–C21, >C21–C35, >C35–<C40. GC-FID:llä jokainen fraktio integroidaan erikseen näytteelle ja kalibroitiliuoksille. Fraktioiden pitoisuudet saadaan prosentuaalisten pinta-alojen perusteella, koska kalibrointiin käytettävälle referenssiaineelle tunnetaan tarkka pitoisuus välillä C10–C40. Fraktioidessa ajetaan retentioaikaliuos (RT-liuos), joka sisältää C10, C12, C16, C21, C35 ja C40 n-alkaaneja. Integroidessa C10-piikkiä ja C40-piikkiä ei sisällytetä fraktioihin, muiden öljyhiilivetyjen fraktioiden integrointi aloitetaan piikin kärjestä. [14.]

Phenomenexin Strata EPH -patruunoiden sorbenttimateriaalista valmistaja ei anna tarkkoja tietoja. Materiaali on normaalifaasinen erikoissorbentti, joka kuitenkin perustuu silikaan. Kuvassa 3 on Phenomenexin kuva sorbenttimateriaalista, joka vaikuttaisi olevan tavallista silikaa. [15.] Myöskään Restek Massachusetts EPH -patruunoiden sorbenttimateriaalista ei anneta tarkkoja spesifikaatioita, mutta faasin kerrotaan olevan silikaa. [12.] Biotage ISOLUTE EPH-M -patruunoiden faasi on sekoitus silikaa ja alumiinaa, jotka on optimoitu fraktiointiin. Silikan ja aluminan suhdetta ei ilmoiteta. [13.]



Kuva 3. Phenomenexin Strata EPH -patruunoiden sorbenttimateriaali [15].

Silikan (SiO₂) pinnassa on aktiivisia silanoliryhmiä, joiden avulla adsorptio tapahtuu. Silanoliryhmät adsorboivat helposti polaarisia molekyylejä, myös vettä. Tämän takia käytettävä silika pitää aktivoida uunissa ja säilyttää eksikaattorissa. SPE-patruunoita tulee myös säilyttää eksikaattorissa. Silikan silanoliryhmät deaktivoituvat kosteuden vaikutuksesta. [16.]

Silikapylväskromatografia on normaalifaasikromatografiaa, jossa on polaarinen adsorbenttifaasi ja analyytit ovat poolittomassa liuotuksessa (heksaani). Alkaanit (tyydyttyneet öljyhiilivedyt) eivät pidäty silkassa, ja siksi ne saadaan eluoitua heksaanin mukana. PAH-yhdisteet pidättyvät alkaaneja paremmin, ja ne saadaan eluoitua dikloorimeetaanilla. Mitä suurempi affiniteetti analytyillä on adsorbenttimateriaaliin, sen kauemmin se pidättyy materiaaliin. Lisäämällä liuotimen määrää saadaan analyyttejä eluoitumaan ja valitsemalla eluutiovahvuudeltaan suurempi liuotin voidaan selektiivisesti eluoida erilaisia analyyttejä. [16; 17, s.13–15]

Liuottimet jaetaan eluutiovahvuuden (*eluent strength*, ϵ_0) mukaan. Eluutiovahvuudella tarkoitetaan liuotimen adsorptioenergiaa verrattuna pentaanin adsorptioon paljaan silikan pintaan. Pentaanin eluutiovahvuus on $\epsilon_0=0,00$ (nollakohta), heksaanin $\epsilon_0=0,01$ ja dikloorimetaanin $\epsilon_0=0,30$. Mitä suurempi eluutiovahvuus on, sitä nopeammin analyytit eluoituvat kolonnista. Poolisemmalla liuotimella on suurempi eluutiovahvuus. [18, s. 563.]

Myös alumina (Al_2O_3) on varsin herkkä siihen sitoutuneen veden määrälle. Mitä suurempi vesipitoisuus on sen vähemmän polaariseksi alumina muuttuu. Polaarisuudella kuvataan aluminan aktiviteettia. Aluminaa on saatavilla aktiviteettitasoilla I, II ja III, joista I on aktiivisin. Alumina voi myös olla hapanta, neutraalia tai emäksistä. Neutraali alumina on yleisemmin käytetty. [19.]

Silika ja alumina ovat molemmat polaarisia adsorbentteja, siten polaarisemmat yhdisteet adsorboituvat voimakkaammin. Tämä tarkoittaa että poolittomat yhdisteet eluoituvat ensin. Eluointijärjestys on tällöin seuraavanlainen: alkyylihalidit < tyydyttyneet hiilivedyt < tyydyttymättömät hiilivedyt < eetterit < esterit < ketonit < amiinit < alkoholit < fenolit < hapot. Pooliset epäpuhtaudet saadaan hyvin poistettua, koska ne pidättyvät adsorbenttiin. [20.]

Florisil on erittäin polaarinen sorbenttimateriaali, jolla on korkea aktiivisuus. Öljyhiiliveytyanalytiikassa Florisil-sorbenttimateriaalia on käytetty polaaristen yhdisteiden poistoon, esimerkiksi standardissa SFS-ISO 16703:2007. PAH-yhdisteet pidättyvät myös Florisil-materiaalin pintaan. Florisilin koostumus on 84,0 % silikaa (SiO_2), 15,5 % magnesiummoksidia (MgO) ja 0,5 % natriumsulfaattia (Na_2SO_4). [9; 21.]

4 Materiaalit ja laitteistot

4.1 Reagenssit

Tässä opinnäytetyössä käytettiin seuraavia reagensseja ja puhdasaineita.

Alifaattisten öljyhiilivetyjen määrittämiseen käytetyt reagenssit

- Lisäaineeton dieselöljy: BAM-K008
Deutsche Shell AG, DK 1037
- Lisäaineeton voiteluöljy: BAM-K009
Deutsche Shell AG, HVI 50
- Lisäaineettoman dieselöljyn ja voiteluöljyn seos (1:1): BAM-K010
Deutsche Shell AG, DK 1037 ja HVI 50 (1:1)
- Dekaanin ($C_{10}H_{22}$)
Fluka Analytical 30540, lot. BCBD5246V
- Dodekaanin ($C_{12}H_{26}$)
Fluka Analytical 44010, lot. 1195441
- Heksadekaanin ($C_{16}H_{34}$)
Fluka Analytical 52209, lot. 1166117
- Heneikosaanin ($C_{21}H_{44}$)
Fluka Analytical 51523, lot. 1231664
- Tetrakontaanin ($C_{40}H_{82}$)
Fluka Analytical 87086, lot. BCBB6301V
- Stearyylistearaatti ($C_{36}H_{72}O_2$)
Fluka Analytical 85775, lot. 1234736
- Natriumsulfaatti (Na_2SO_4)
Merck Emsure, zur Analyse 99,0 %, lot. K40696437 009

PAH-yhdisteiden määrittämiseen käytetyt reagenssit

- Kalibrintiliuokset: PAH mix
AccuStandard Inc. Z-014G, lot. 209111296
- PAH-saantokoestandardi: EPH Aromatic/PAH Standard
AccuStandard Inc. EPH-WA-10X, lot. B8070248
- Sisäiset standardit: Internal Standard Mix
AccuStandard Inc. Z-014J-0.5X, lot. B8090028
- Surrogaatti: DEP(MA)-Fractionation Surrogate Spike
AccuStandard Inc. DRH-MS-FSS-50X, lot. B4060163
- Silika: Silica gel 60 for column chromatography (SiO₂)
0,063–0,200 mm (70–230 mesh ASTM)
Merck, lot. TAI666134 115
- Natriumsulfaatti (Na₂SO₄)
Merck Emsure, zur Analyse 99,0 %, lot. K40696437 009

Liuottimet

- Asetoni (C₃H₆O)
Merck, SupraSolv 99,8 %, lot. I605612 139
- Dikloorimetaani (CH₂Cl₂)
J.T.Baker, Baker Ultra Resi-analyzed For Organic Residue Analysis,
lot. 1120200003
- Heksaani (C₆H₁₄)
Fluka Analytical, Trace Select for pesticide residue analysis, lot. SZBC076SV
- Sykloheksaani (C₆H₁₂)
Fluka Analytical, Pestanal 99,5 %, lot. SZBA265M
- Laboratoriovesi
Millipore Milli-Q Gradient A10 (TOC <3 ppb)

4.2 SPE-patruunat

Puhdistukseen ja fraktioitiin käytettiin neljän eri valmistajan SPE-patruunoita.

- Na₂SO₄-Florisil-patruuna (2 g + 2 g)
Macherey-Nagel Chromabond, Na₂SO₄ lot. 1111/9 ja Florisil lot. 0212/4
- Phenomenex Strata EPH 5 g/20 ml
Part no. 8B-S031-LEG
Sorbent lot. S319-30, S319-31, S319-33 ja S319-41
- Restek Massachusetts EPH 5 g/20 ml
Cat no. 26065
Lot. 016190-QJ-01
- Biotage ISOLUTE EPH-M
Part no. 928-0500-E
Lot. 12184207GF

4.3 Laitteistot ja laitteistoparametrit

Opinnäytetyössä käytettiin seuraavia laitteita, niiden toiminta tarkastettiin aina ennen käyttöä.

- Analyysivaaka
Mettler Toledo Excellence Plus XP 205 Delta Range
- Vaaka (näytteille)
Sartorius LE 623S
- SPE-laitteisto
Supelco Visiprep cat 5-7030
- Sentrifugi
Thermo Juvan C4i Centrifuge
- Typpihaihduutin
Techne Dri-Block DB-3 Sample Concentrator

GC-FID-laitteen ajo-olosuhteita ei tarvinnut optimoida tätä työtä varten, koska SYKella on käytössä menetelmä, jolla saadaan kokonaisöljyhiilivetytitoisuus määritettyä. Laitteistomenetelmässä käytetään *on-column* -injektiota. Tekniikkaa käytetään näytteille, jotka hajoavat kiehumispisteensä yläpuolella ja joista halutaan tehdä kvantitatiivinen analyysi. Näyte injektoidaan suoraan kolonniin, jossa se tiivistyy. Erotumisprosessi saadaan alkamaan, kun lämpötilaa nostetaan. Tekniikan edut ovat hyvä tarkkuus ja toistettavuus, näytehäviöt jäävät myös pienemmäksi kuin split-tekniikalla. *On-column* -tekniikassa käytetään faasitonta deaktivoitua esikolonnia, jonka halkaisija on 0,53 mm. [18, s. 541.] Taulukkoon 6 on koottu käytetyn laitteen tiedot ja laitteistoparametrit.

Taulukko 6. GC-FID-laitteen parametrit.

GC-FID	Agilent 6890N		
Injektorin parametrit (on-column)	Pesu näytteellä:	1	
	Pumppaus näytteellä:	6	
	Injektiotilavuus:	1,00 µl	
	Ruiskun pesu:	2 x 9 heksaanilla	
	Ruiskun nopeus:	Hidas	
Esikolonne	Agilent part no. 160-253510 FS Deactivated 0,53 mm x 1 m		
Analyttinen kolonne	Agilent J&W part no. 19091J-413 HP-5 5 m x 0,32 mm x 0,25 µm Virtaus: 2,1 ml/min		
Uuniohjelma	Alkulämpötila: 60 °C	5,00 min	
	Uuniohjelma:		
		<i>Rate</i> (°C/min)	<i>Final temp</i> (°C)
			<i>Final time</i> (min)
	1.	30,0	320
	2.	50,0	325
			7,00
FID-parametrit	Lämpötila: 360 °C H ₂ : 10,0 ml/min O ₂ : 450,0 ml/min Makeup-kaasu He: 45,0 ml/min		
Kaasut	Helium 5.6 Synteettinen ilma 5.0 Vety 5.0		

GC-MS-laitteistoparametrit on koottu taulukkoon 7. SYKElla on käytössä menetelmä PAH-yhdisteiden määrittämiseen vesinäytteistä. Tähän menetelmään pohjautuvaa laitteistomenetelmää käytettiin näytteiden mittauksessa.

Taulukko 7. GC-MS-laitteistoparametreja.

GC-MS	Varian GC CP-3800 & Varian 1200 Quadropole MS/MS			
Injektorin parametrit	Huuhtelu näytteellä:	5		
	Injektiotilavuus:	1,00 µl		
	Ruiskun pesu:	2 x 3 sykloheksaanilla		
	Split-suhde:			
		Min	Split-suhde	
	1.	-	10	
	2.	0,01	0	
	3.	1,00	20	
	4.	2,50	5	
Analyttinen kolonni	Phenomenex ZB-5MS part no. 7HG-G010-11 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm			
	Virtaus: 1,2 ml/min He			
Uuniohjelma	<i>Temp</i> (°C)	<i>Rate</i> (°C/min)	<i>Hold</i> (min)	<i>Total</i> (min)
	60	0,0	2,00	2,00
	190	10,0	0,00	15,00
	250	4,0	0,00	30,00
	270	10,0	0,00	32,00
	300	4,0	0,00	39,50
	320	20,0	3,00	43,50
	Siirtolinja: 300 °C			
MS-parametrit	Ionilähde: EI 220 °C Tarkkuus: 0,700 amu Detektor: positiivinen 1300 V			

GC-MS-analytiikassa bentseenirenkaan sisältävien aromaattisten yhdisteiden suurimman intensiteetin antava piikki on yleensä molekyyli-ioni M^+ [18, s.479]. Massaspektrometrin selektiivisyyttä ja herkkyyttä voidaan parantaa käyttämällä SIMiä (*selected ion monitoring*). Tällöin jokaista aika-ikkunaa kohden mitataan vain muutamaa m/z -arvoa, jolloin signaali-kohinasuhde paranee. Koska analyttien antamat m/z -arvot ja niiden retentioajat tunnetaan, saadaan kromatogrammeista vain analyttien piikkejä. [18, s. 492.]

Käytetyt kvantitointi-ionit ja yhdisteiden retentioajat on koottu taulukkoon 8. Sisäinen standardi on merkitty lihavoidulla fontilla (esim. naftaleeni-d8). Jokainen sisäinen standardi retentoituu ensin ja kaikki sen jälkeen tulevat yhdisteet lasketaan sitä vasten, kunnes taas uusi sisäinen standardi retentoituu. Esimerkiksi sisäistä standardia naftaleeni-d8 vasten lasketaan naftaleeni, 2-fluorobifenyylä, asenaftyleeni ja 2-bromonaftaleeni. Surrogaatit 2-fluorobifenyylä ja 2-bromonaftaleeni on merkitty kursivilla.

Taulukko 8. Analysoitavat yhdisteet, niiden molekyylipainot ja kvantitointi-ionit.

Yhdiste	Retentioaika	MW	Kvantitointi-ioni
	(min)	(g/mol)	(m/z)
Naftaleeni-d8 (ISTD)	8,146	136,22	136
Naftaleeni	8,191	128,17	128
<i>2-fluorobifenyylä (surrogaatti)</i>	<i>10,701</i>	<i>172,20</i>	<i>172</i>
Asenaftyleeni	11,857	152,21	152
<i>2-bromonaftaleeni (surrogaatti)</i>	<i>12,188</i>	<i>207,07</i>	<i>127</i>
Asenafteeni-d10 (ISTD)	12,204	164,27	164
Asenafteeni	12,278	154,21	153
Fluoreeni	13,508	166,22	166
Fenantreeni-d10 (ISTD)	15,763	188,28	188
Fenantreeni	15,826	178,23	178
Antraseeni	15,982	178,23	178
Fluoranteeni	19,751	202,26	202
Pyreeni	20,601	202,26	202
Bentso[a]antraseeni	26,312	228,29	228
Kryseeni-d12 (ISTD)	26,314	240,36	240
Kryseeni	26,441	228,29	228
Bentso[b]fluoranteeni	31,931	252,32	252
Bentso[k]fluoranteeni	31,500	252,32	252
Bentso[a]pyreeni	32,503	252,32	252
Peryleeni-d12 (ISTD)	32,724	264,38	264
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	36,471	276,34	276
Dibentso[a,h]antraseeni	36,677	278,35	278
Bentso[g,h,i]peryleeni	37,289	276,34	276

5 Työn toteutus

5.1 Kalibrointi- ja referenssiliuosten valmistus

Kaikki kalibrointi- ja referenssiliuokset valmistettiin sertifioiduista puhtasaineista punnitsemalla. Liuosten pitoisuudet laskettiin joko laimennuskertoimien avulla tai tiheyden kautta. Punnitsemalla voidaan välttyä mittavälineiden aiheuttamasta epävarmuudesta. Punnitukset tehtiin kalibroidulla analyysiväällä, jolloin punnitukset ovat jäljitettäviä.

Alifaattisten öljyhiilivetyjen kalibrointi- ja referenssiliuokset valmistettiin heksaaniin. Kalibrointiliuokset valmistettiin lisääaineettomasta dieselöljyn/voiteluöljyn (1:1) seoksesta BAM-K010. Kalibrointiliuoksiin lisättiin myös n-dekaania (C₁₀H₂₂) ja tetrakontaania (C₄₀H₈₂), jotta niiden pitoisuus saadaan laskettua luotettavasti uuttoliuoksen pitoisuuksista riippumatta. Uuttoliuos sisälsi 15 µg/ml n-dekaania (C₁₀H₂₂) ja 20 µg/ml tetrakontaania (C₄₀H₈₂). Uuttoliuoksesta valmistettiin kantaliuos, josta tarpeen mukaan tehtiin 10-kertainen laimennos volumetrisesti. Lisäksi valmistettiin fraktiointia varten RT-liuos, joka sisälsi C10, C12, C16, C21, C35, C40 n-alkaaneja. Taulukossa 9 on esitetty gravimetrisesti tehdyt kalibrointiliuokset. Öljyhiilivetyjen kalibroinnissa käytettiin lineaarista sovitusta.

Taulukko 9. Öljyhiilivetyjen kalibrointiliuokset.

STD	Öljyhiilivetyypitoisuus C10-C40 (µg/ml)	C10 (µg/ml)	C40 (µg/ml)
STD 1	45,143	2,378	2,104
STD 2	80,224	4,226	3,739
STD 3	197,212	10,389	9,191
STD 4	380,176	20,028	17,718
STD 5	684,663	36,068	31,909
STD 6	1136,335	59,862	52,959
STD 7	1695,334	89,310	79,012
STD 8	2082,056	109,683	97,035
STD 9	2716,873	143,125	126,621
STD 10	2784,554	146,691	129,775

Esimerkkilasku kalibroitiliuoksen STD 1 pitoisuuden laskemiseksi punnituksen avulla:

- Heksaania 6,55475 g
- Kantaliuosta 0,01461 g
- Kantaliuoksen pitoisuudet
 - Öljyhiilivetyypitoisuus 20,298 mg/ml
 - C10 1,06932 mg/ml
 - C40 0,94601 mg/ml

STD 1:

Öljyhiilivetyypitoisuus

$$\frac{20,298 \text{ mg/ml} \cdot 0,01461 \text{ g}}{0,01461 \text{ g} + 6,55475 \text{ g}} = 0,04514 \text{ mg/ml} = 45,14 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

C10 pitoisuus

$$\frac{1,06932 \text{ mg/ml} \cdot 0,01461 \text{ g}}{0,01461 \text{ g} + 6,55475 \text{ g}} = 0,02378 \text{ mg/ml} = 2,378 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

C40 pitoisuus

$$\frac{0,94601 \text{ mg/ml} \cdot 0,01461 \text{ g}}{0,01461 \text{ g} + 6,55475 \text{ g}} = 0,02104 \text{ mg/ml} = 2,104 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

Prosentuaalisten pinta-alojen perusteella lasketut fraktiokohtaiset pitoisuudet ovat liitteessä 1. Liitteessä 2 on myös kalibroitiliuoksen STD 5 kromatogrammi, jossa näkyy öljyhiilivedyt fraktioittain.

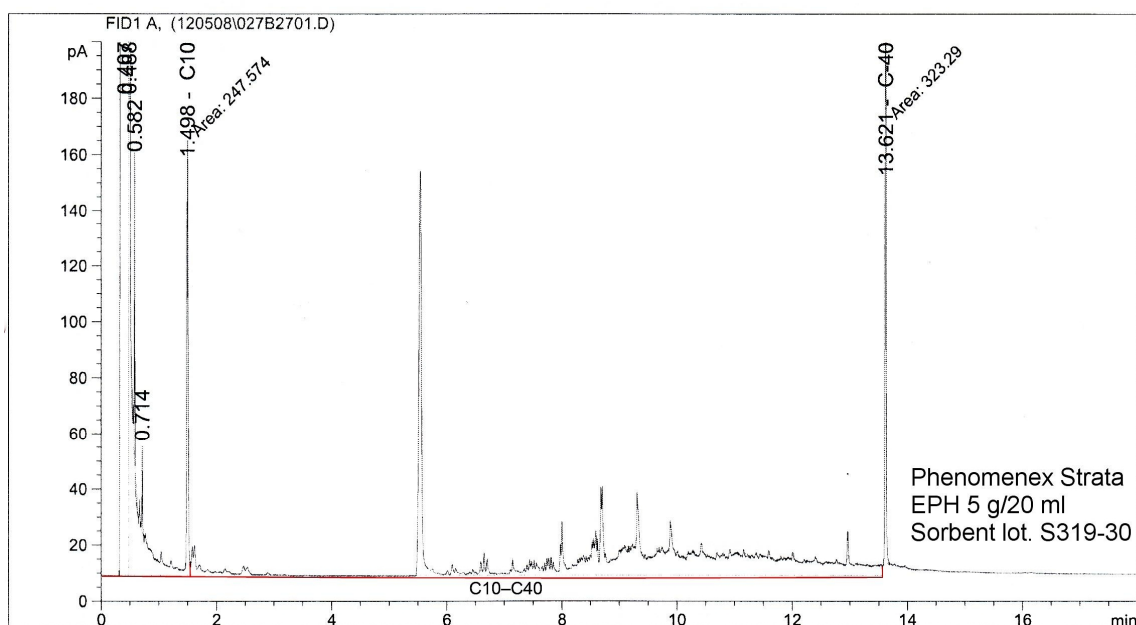
PAH-yhdisteiden kalibroi- ja referenssiliuokset sekä sisäiset standardit valmistettiin sykloheksaaniin. Kalibroitiliuokset sisälsivät myös surrogaattien kalibroitiliuokset. Surrogaattina käytettiin 2-fluorobifenyylä ja 2-bromonaftaleenia. Kalibroitialue PAH-yhdisteille ja surrogaateille oli ~6,5–2700 ng/ml. Näyteuutteiden ja kalibroitiliuoksen analyysiin tarvittava tilavuus oli 0,5 ml, johon lisättiin 10 µl sisäisiä standardeja. Sisäisten standardien pitoisuus kantaliuoksessa oli ~8500 ng/ml, joten pitoisuus 0,5 ml:aa kohden oli ~170 ng/ml. PAH-yhdisteestä ja pitoisuusalueesta riippuen tehtiin lineaarinen kalibroi- tai kalibroi- toisen asteen yhtälöön sovittaen. Jokaiselle yhdisteelle laskettiin tarkka pitoisuus sertifikaattien perusteella. Liitteessä 3 on PAH-yhdisteiden kalibroitiliuosten pitoisuudet ja liitteessä 4 esimerkkikromatogrammi PAH-kalibroitiliuokselle STD 5. Liitteessä 5 on surrogaattien ja sisäisten standardien tarkat pitoisuudet.

Saantokokeita varten valmistettiin 16 PAH-yhdisteestä (samat kuin kalibrintiliuoksissa) ja RT-liuoksesta seokset kolmelle eri pitoisuustasolle. Synteettiset liuokset saantokokeita varten valmistettiin eri sertifioidusta ampullista kuin kalibrintiliuokset. Liitteessä 6 on esitetty tarkat pitoisuudet käytetyille synteettisille liuoksille.

Lisäksi Florisil-patruunoiden testaukseen käytettiin 8 mg/ml öljyliuosta, joka valmistettiin sekoittamalla 1:1 BAM-K008 (lisäaineeton dieselöljy) ja BAM-K009 (lisäaineeton voiteluöljy). Epäpuhtauksien pidätyskykytestausta varten valmistettiin 1 mg/ml stearyylistearaattiliuosta. GC-FID-laitteen testaukseen käytettiin SYKEssa aikaisemmin valmistettua 500 µg/ml liuosta n-alkaaneista C9, C10, C20, C30, C35 ja C40.

5.2 Kontaminaatiotestaus

Koska GC-FID:llä määritetään summaparametreja, tulee nollanäytteen antaa tulos alle 0,025 mg/ml öljyhiilivedylle välillä C10–C40 (SYKE:n sisäinen raja-arvo). Havaittiin Phenomenexin Strata EPH -patruunoista tulevan epäpuhtauksia ja pohjatason olevan selvästi yli raja-arvojen pelkälle liuottimelle. Kuvassa 4 on kromatogrammi patruunaerälle S319-30, jossa oli näytteenä pelkkä uuttoliuos (sis. C10 ja C40). Kaikki kunnostus- ja fraktiointivaiheet on suoritettu Phenomenexin ohjeistuksen mukaan.



Kuva 4. Kontaminaatiotestaus: GC-FID-kromatogrammi patruunaerälle S319-30.

Myös PAH-fraktiosta löytyi paljon epäpuhtauksia, vaikka GC-MS-laitetta käytettiin vain PAH-yhdisteille selektiivisillä massaluvuilla (SIM). Useat epäpuhtauspiikit ja pohjatason epätasaisuus retentoituvat analyttien päälle.

Epäpuhtauksien alkuperää tutkittiin haihuttamalla 30 ml heksaania ja 30 ml dikloorimetaania 0,5 ml:aan. Molemmat liuottimet analysoitiin GC-FID:llä ja GC-MS:llä ja niissä ei havaittu epäpuhtauksia. Käytetty sykloheksaani tutkittiin samalla tapaa. Kaikki valmistetut liuokset tutkittiin myös ja todettiin niiden olevan kontaminoitumattomia.

Käytetty tefloninen SPE-laitteisto vaihdettiin metalliseen, mutta tämä ei vaikuttanut epäpuhtauksien määrään. Kunnostusliuottimien määrää lisättiin ja kunnostusta dikloorimetaanilla testattiin välillä 0–30 ml ja heksaanilla välillä 10–30 ml. Tällä ei ollut vaikutusta epäpuhtauksien määrään. Lisäksi kokeiltiin patruunoita eri eristä ja valmistusvuosilta, jotta voitiin poissulkea mahdollinen vanhettuminen ja erän kontaminoituminen. Mikään erä ei ollut puhdas kontaminaatiosta. Kontaminaatio on todennäköisesti lähtöisin patruunan muovista tai itse sorbenttimateriaalista. Phenomenex on ilmoittanut, että patruunoista saattaa liueta muovin pehmitinaineita [13]. Phenomenexin Strata EPH-patruunat päätettiin hylätä, koska menetelmässä pyrittiin pieniin pitoisuustasoihin.

SPE-patruunoita öljyhiilivetyjen ja PAH-yhdisteiden fraktiointiin valmistavat myös Restek ja Biotage. Restekin Massachusetts EPH-patruunoissa oli havaittavissa samankaltaista taustakontaminaatiota kuin Phenomenexin Strata EPH-patruunoissa. Kontaminaation määrä oli kuitenkin huomattavasti pienempi. Biotagen ISOLUTE EPH-M-patruunat eivät aiheuttaneet kumpaankaan fraktioon taustaa, joten kyseiset patruunat valittiin loppukokeisiin.

ISO/CD 16558-2 -standardiesityksessä on esitetty öljyhiilivetyjen ja PAH-yhdisteiden fraktiointia silikapylväällä. Esikokeiden perusteella myös pylväsfraktiointi vaikutti toimivalta, eikä aiheuttanut taustaa. Silikapylväs valittiin tämän vuoksi myös mukaan lopullisiin kokeisiin.

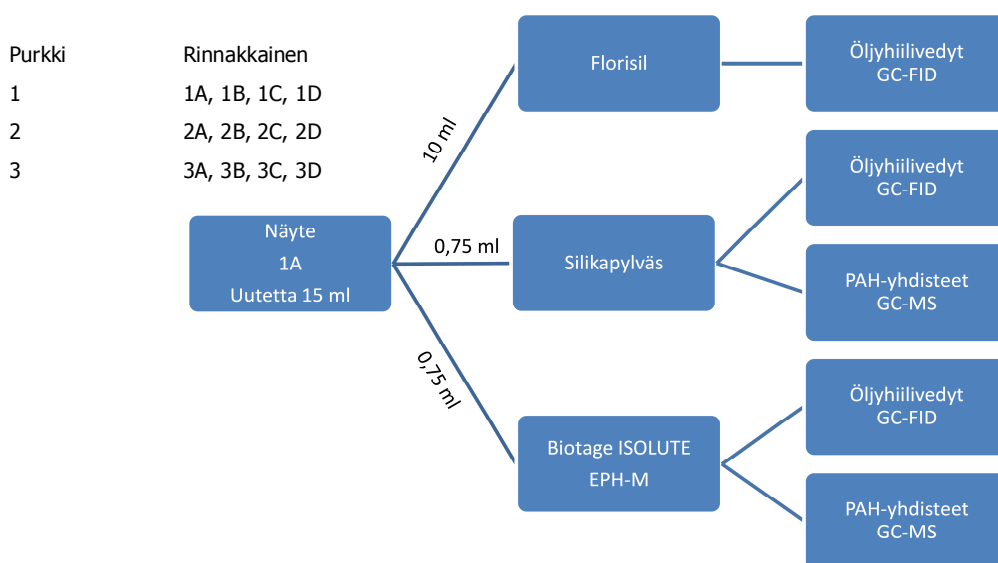
5.3 Eluointitulavuudet

Eluointitulavuudet silikapylväälle ja Biotagen ISOLUTE EPH-M -patruunoille tarkastettiin lisäämällä patruunoihin synteettistä C10–C40 ja PAH-yhdisteitä sisältävää liuosta 1 ml. Alifaattista öljyhiilivetyfraktiota kerättiin 3 ml:n välein 18 ml:aan saakka. Jokainen 3 ml:n fraktio haihdutettiin 1 ml:aan ja määritettiin GC-FID:llä. PAH-fraktiota kerättiin 4 ml:n välein 24 ml:aan saakka. Jokainen 4 ml:n fraktio haihdutettiin 0,5 ml:aan sykloheksaania ja määritettiin GC-MS:llä.

Eluointitulavuuskokeiden tuloksena sopivat eluointilavuudet Biotagen ISOLUTE EPH-M -patruunoille olivat alifaattisille öljyhiilivedyille 12 ml heksaania ja PAH-yhdisteille 20 ml dikloorimetaania. Silikapylväälle sopivat eluointilavuudet alifaattisille öljyhiilivedyille olivat ensin 2 x 1 ml erä heksaania ja tämän jälkeen 3 x 4 ml erä. PAH-yhdisteiden eluointiin dikloorimetaanilla riitti 3 x 4 ml erä.

5.4 Koejärjestely

Ekokem Oy:ltä saatu maanäyte seulottiin partikkelikokoon <1 mm, näin pyrittiin saamaan näyte mahdollisimman homogeeniseksi. Näytemaata sekoitettiin ja se jaettiin kolmeen purkkiin, joista jokaisesta tehtiin neljä rinnakkaisuuttoa. Rinnakkaisuutteisista määritettiin öljyhiilivedyt kolmen eri puhdistusvaiheen jälkeen (kuva 5). Numero (1–3) viittaa käytettyyn purkkiin ja kirjain (A–D) rinnakkaisuuttoon.



Kuva 5. Rinnakkaisuutteisien puhdistus ja fraktiointi.

Näytettä punnittiin 2–10 g 0,001 g:n tarkkuudella 100 ml:n sentrifugiputkeen. Putkeen lisättiin 20 ml asetonia ja 15 ml uuttoliuosta. Näytteitä uutettiin horisontaalisesti ravistelijassa 240 mot/min 1 h ajan. Asetonin poistamiseksi sentrifugiputkeen lisättiin 30 ml vettä ja ravisteltiin. Jotta maa-aines saatiin pohjalle ja orgaaninen faasi erottumaan, sentrifugoitiin 2500 rpm 5 minuutin ajan. Orgaaninen faasi siirrettiin 25 ml:n koeputkeen ja lisättiin 10 ml vettä sekä ravisteltiin. Orgaaninen faasi siirrettiin jälleen uuteen sentrifugiputkeen ja lisättiin natriumsulfaattia veden poistamiseksi.

5.5 Puhdistus ja fraktiointi

Florisil-puhdistus

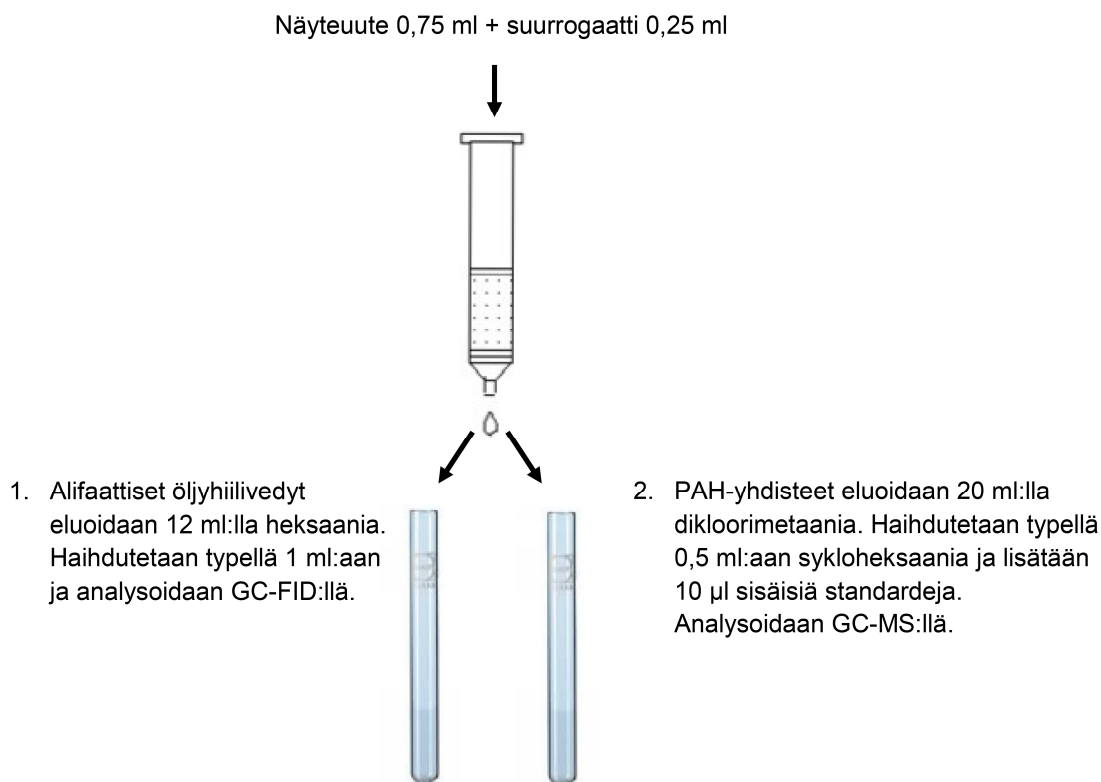
Näyteuutetta imettiin 10 ml Florisil-patruunan läpi vakuumlaitteistoa käyttäen. Tästä määritettiin GC-FID-laitteistolla alifaattiset öljyhiilivedyt.

SPE-puhdistus ja -fraktiointi

Biotage ISOLUTE EPH-M -patruunat kunnostettiin 20 ml:lla heksaania, jonka annettiin tippua kunnes nestepinta saavutti patruunan pinnan (fritin). Pintaa ei päästetty kuivumaan tässä vaiheessa.

Patruunaan lisättiin 0,75 ml näyteuutetta ja 0,25 ml surrogaattia kalibroidulla automaattipipetillä. Keräysastiaksi patruunan alle asetettiin mitta-asteikollinen koeputki. Annettiin näyteuutteen ja surrogaatin imeytyä patruunaan. Ennen kuin patruunan pinta ehti kuivua, lisättiin 12 ml heksaania. Heksaanilla eluoiitiin alifaattiset öljyhiilivedyt. Kerääminen lopetettiin kun patruunan pinta oli kuiva ja virtaus oli lakannut. PAH-yhdisteet eluoiitiin lisäämällä patruunaan 20 ml dikloorimetaania ja kerättiin fraktio toiseen mitta-asteikolliseen koeputkeen. Kuvassa 6 on SPE-fraktioinnin vaiheet.

Ennen patruunafraktiointia mitta-asteikon paikkansapitävyys tarkastettiin pipetoimalla automaattipipetillä 1 ml heksaania alifaattisen öljyhiilivetyfraktion koeputkiin ja PAH-fraktion koeputkiin 0,5 ml sykloheksaania. Alifaattinen fraktio haihdutettiin typpihaihduttimella 1 ml:aan ja PAH-fraktio 0,5 ml:aan. Typpihaihduttimen lämpötila oli 35 °C. PAH-fraktioon lisättiin 10 µl sisäisiä standardeja käyttäen automaattipipettiä.

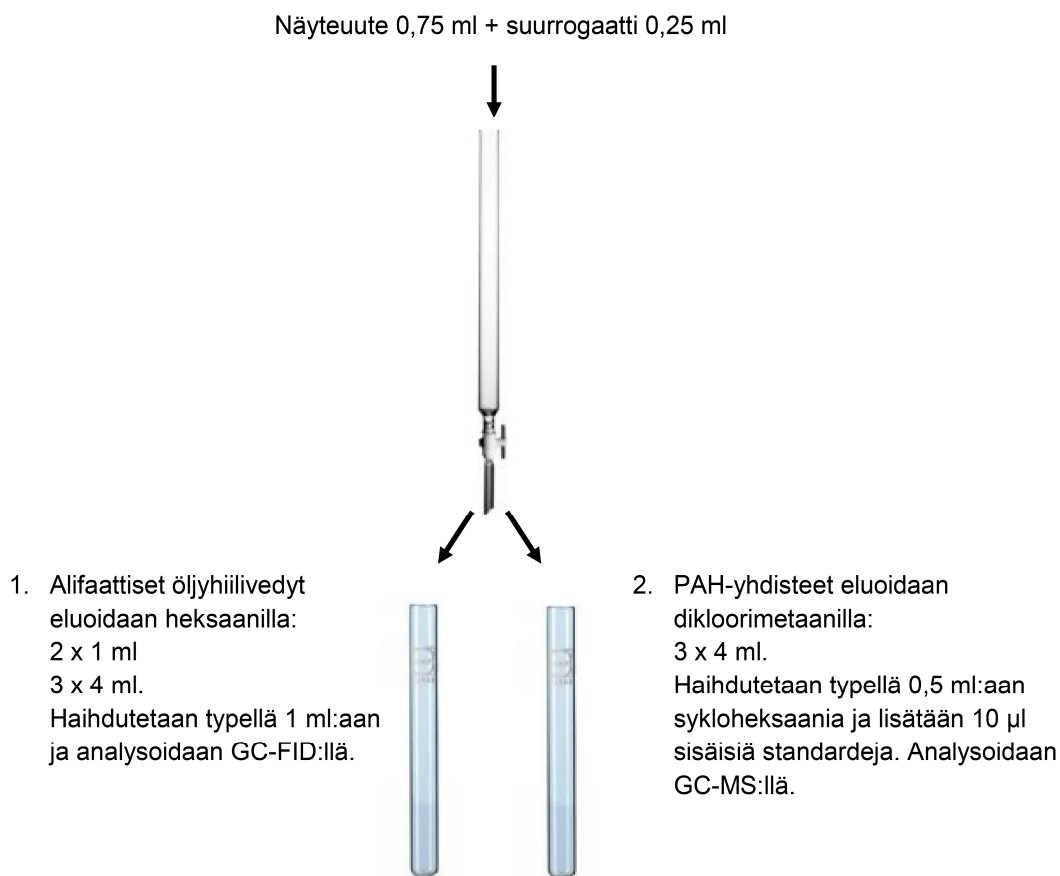


Kuva 6. Biotage ISOLUTE EPH-M -patruunoiden käyttö.

Silikapylväs-puhdistus ja -fraktiointi

Lasikolonniin pohjalle laitettiin lasivillaa ja tämän jälkeen kolonniin lisättiin 3 g silikaa. Silikan päälle lisättiin 2 g natriumsulfaattia. Silikapylväs kunnostettiin ensin 10 ml:lla dikloorimetaania ja tämän jälkeen 10 ml:lla heksaania.

Samalla tapaa kuin Biotagen SPE-patruunoiden kanssa, lisättiin silikapylväaseen 0,75 ml näyteuutetta ja 0,25 ml surrogaattia. Alifaattiset öljyhiilivedyt eluointiin ensin 2 x 1 ml:n erällä heksaania ja tämän jälkeen 3 x 4 ml:n erällä heksaania. Koko fraktio kerättiin samaan mitta-asteikolliseen koeputkeen. PAH-yhdisteet eluointiin 3 x 4 ml:n erällä dikloorimetaania ja koko fraktio kerättiin uuteen koeputkeen (kuva 7). Koeputkien mitta-asteikoiden tarkastus tapahtui samalla tapaa kuin SPE-patruunoiden kanssa. PAH-fraktioon lisättiin 10 µl sisäisiä standardeja.



Kuva 7. Fraktiointi silikapylvään avulla.

6 Tulokset ja päätelmät

6.1 Saantokoetulokset

Saantokokeet suoritettiin kolmella eri pitoisuustasolla SPE- ja silikapylväsfraktioinnille. Kaikki saantokoeliuokset sisälsivät C10, C12, C16, C21, C35, C40 n-alkaaneja (kuvaa- vat öljyhiilivetyjä) ja 16 PAH-yhdistettä (liite 6). Saantokoetulokset kertovat, miten me- netelmällä saadaan erotettua yhdisteet omaan fraktioonsa, sekä sen toistettavuudesta. N-alkaanien saantokoetulokset ja koeliuosten pitoisuudet on koottu taulukkoon 10. Taulukossa on myös mittauksen lukumäärä (n), tulosten keskiarvo ja suhteelliset keski- hajonnat.

Taulukko 10. N-alkaanien saantokoetulosten keskiarvot ja keskihajonnat.

		Silikafraktiointi		SPE-fraktiointi Biotage ISOLUTE EPH-M	
Yhdiste	Testiliuoksen pitoisuus (ng/ml)	Saanto-% (n=3)	%RSD (n=3)	Saanto-% (n=3)	%RSD (n=3)
PAH/RT-testiliuos 1					
C10	28,519	98,7	0,2	98,5	0,8
C12	33,322	99,7	0,4	97,2	1,6
C16	108,785	102,2	1,0	95,3	0,3
C21	85,460	106,0	0,9	101,3	0,6
C35	29,891	104,6	1,5	98,7	1,1
C40	23,325	101,8	1,5	101,3	0,4
Keskiarvo & kokonaishajonta		102,1	2,8	98,7	2,3
PAH/RT-testiliuos 2					
C10	3,320	104,4	3,1	100,2	0,7
C12	3,879	100,3	1,7	97,8	1,5
C16	12,665	99,4	2,1	99,7	0,5
C21	9,949	95,5	0,3	99,6	0,7
C35	3,480	98,5	2,2	99,8	1,7
C40	2,716	100,9	0,5	102,1	0,6
Keskiarvo & kokonaishajonta		99,8	3,1	99,9	1,6
PAH/RT-testiliuos 3					
C10	0,548	86,7	3,1	85,8	1,1
C12	0,640	-		-	
C16	2,091	-		-	
C21	1,643	-		-	
C35	0,575	-		-	
C40	0,448	96,2	2,0	98,8	1,1
Keskiarvo & kokonaishajonta		91,5	5,6	92,3	7,2

Kuten taulukosta 10 nähdään, lisääntyy hajonta kun pitoisuus pienenee. Kaikkia saantoja voidaan kuitenkin pitää hyväksyttävänä. Testiliuos 3:n kohdalla C12, C16, C21 ja C35 n-alkaaneista saanto oli 0 %. Tämä ei johdu menetelmän mahdollisesta hävikistä, koska kyseisiä n-alkaaneja ei myöskään saatu näkyviin puhtaan testiliuoksen kromatogrammeista. Kyseisten n-alkaanien pitoisuudet jäivät alle GC-FID-laitteen detektiorajan. Kun varsinaisia näytteitä fraktioidaan, on kyseinen n-alkaanista riippuva detektioraja otettava huomioon määrittämissä. Saantokokeiden perusteella voidaan todeta, että silikapylväs- ja SPE-fraktioinnilla ei ole merkittävää eroa.

Saanto yli 100 % voi johtua joko integroinnin tai kalibroinnin aiheuttamasta virheestä. Virhettä voi myös aiheuttaa konsentroitivaihe, koska siinä tilavuus luetaan koeputken asteikolta. Asteikon paikkansapitvyys oli kuitenkin tarkastettu.

Saantokoetulokset on koottu taulukkoon 11, jossa on myös jokaisen PAH-yhdisteen saantoprosentti ja suhteellinen keskihajonta. PAH-yhdisteiden saantokokeisiin käytettyjen liuosten pitoisuudet on laskettu sertifioitujen arvojen pohjalta. Jotta vertailu fraktiointimenetelmien välillä olisi helpompaa, on taulukossa kokonaishajonta ja keskiarvosaaanto kaikille PAH-yhdisteille. On kuitenkin huomattava, että jokainen PAH-yhdiste käyttäytyy eri tavoin esikäsittelyvaiheessa ja GC-MS-analyysissä.

Taulukko 11. PAH-yhdisteiden saantoprosentit ja keskihajonnat.

PAH/RT-testiliuos 1					
Yhdiste	Pitoisuus	Saanto-% Silika- fraktiointi	%RSD Silika- fraktiointi	Saanto-% Biotage	%RSD Biotage
	(µg/ml)	(n=3)	(n=3)	(n=3)	(n=3)
Antraseeni	804,7	73,9	2,3	82,1	5,1
Asenaftteeni	807,1	73,8	2,1	70,5	2,2
Asenaftyleeni	796,6	70,8	1,6	67,4	2,2
Bentso[a]antraseeni	797,4	75,1	2,9	82,6	2,9
Bentso[a]pyreeni	807,9	78,8	2,2	87,6	1,3
Bentso[b]fluoranteeni	806,3	85,2	2,1	91,2	1,4
Bentso[g,h,i]peryleeni	793,4	85,5	2,4	77,6	1,2
Bentso[k]fluoranteeni	804,7	87,5	2,4	92,3	3,4
Dibentso[a,h]antraseeni	805,5	85,8	2,4	96,7	1,0
Fenantreeni	800,7	81,5	2,3	91,1	3,5
Fluoranteeni	808,7	81,1	2,4	94,4	2,7
Fluoreeni	791,8	78,5	2,4	92,7	3,9
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	805,5	86,2	2,2	92,2	3,2
Kryseeni	792,6	72,7	2,7	77,1	2,0
Naftaleeni	806,3	73,1	1,4	82,1	2,1
Pyreeni	795,8	78,2	2,6	88,2	2,0
Keskiarvo & kokonaishajonta		79,2	5,8	85,4	9,7

PAH/RT-testiliuos 2					
Yhdiste	Pitoisuus	Saanto-% Silika- fraktiointi	%RSD Silika- fraktiointi	Saanto-% Biotage	%RSD Biotage
	(µg/ml)	(n=3)	(n=3)	(n=3)	(n=3)
Antraseeni	93,68	78,7	2,2	91,5	0,3
Asenaftteeni	93,96	86,0	5,3	81,8	0,5
Asenaftyleeni	92,74	88,2	3,8	82,8	0,3
Bentso[a]antraseeni	92,84	80,2	2,4	83,6	1,7
Bentso[a]pyreeni	94,06	76,6	5,1	92,3	0,2
Bentso[b]fluoranteeni	93,87	81,1	5,1	95,6	0,3
Bentso[g,h,i]peryleeni	92,37	83,6	6,2	76,7	0,5
Bentso[k]fluoranteeni	93,68	82,7	5,0	93,2	0,5
Dibentso[a,h]antraseeni	93,77	77,8	6,6	76,2	0,3
Fenantreeni	93,21	83,8	3,4	92,5	0,6
Fluoranteeni	94,15	81,6	5,1	92,9	0,4
Fluoreeni	92,18	83,7	4,7	99,7	0,6
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	93,77	79,5	6,2	77,3	0,3
Kryseeni	92,28	78,6	1,6	73,8	1,0
Naftaleeni	93,87	102,4	1,5	104,3	0,5
Pyreeni	92,65	81,0	3,0	88,4	0,4
Keskiarvo & kokonaishajonta		82,8	7,0	87,7	8,9
PAH/RT-testiliuos 3					
Yhdiste	Pitoisuus	Saanto-% Silika- fraktiointi	%RSD Silika- fraktiointi	Saanto-% Biotage	%RSD Biotage
	(µg/ml)	(n=3)	(n=3)	(n=3)	(n=3)
Antraseeni	15,47	76,7	4,1	79,2	0,8
Asenaftteeni	15,51	76,6	4,1	66,4	1,4
Asenaftyleeni	15,31	69,6	3,3	66,4	1,5
Bentso[a]antraseeni	15,33	70,5	7,3	71,9	2,8
Bentso[a]pyreeni	15,53	83,4	4,3	75,2	0,3
Bentso[b]fluoranteeni	15,50	86,8	5,0	75,5	0,9

Bentso[g,h,i]peryleeni	15,25	90,3	3,5	60,9	0,4
Bentso[k]fluoranteeni	15,47	90,5	4,8	78,1	0,2
Dibentso[a,h]antraseeni	15,48	88,5	4,2	62,4	1,7
Fenantreeni	15,39	79,5	4,3	86,4	0,8
Fluoranteeni	15,54	83,8	8,4	80,1	1,1
Fluoreeni	15,22	81,1	1,7	88,3	1,5
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	15,48	90,1	4,1	61,8	1,1
Kryseeni	15,23	68,1	7,5	64,3	3,7
Naftaleeni	15,50	72,7	1,5	75,4	0,6
Pyreeni	15,30	79,4	8,3	77,4	1,2
Keskiarvo & kokonaishajonta		80,5	8,6	73,1	8,5

Verrattaessa silkapylväsfraktiointia ja kaupallista SPE-patruunafraktiointia, voidaan todeta SPE-patruunoiden antavan paremman saannon pitoisuustasoilla ~800 µg/ml ja ~90 µg/ml. Tulokset osoittavat, että kokonaishajonta on kuitenkin hieman suurempi käytettäessä SPE-patruunoita. Saantojen voidaan kuitenkin katsoa olevan hyväksyttäviä. Yhdistekohtaiset saannot vaihtelevat hieman verrattaessa menetelmiä, mutta keskihajonnat ovat paljon pienempiä kuin kokonaishajonta. Pienet keskihajonnat osoittavat hyvää toistettavuutta, vaikka tulosaineisto pitoisuustasoa kohden on pieni.

Pitoisuustasolla ~15 µg/ml silikafraktiointi antaa paremman saantoprosentin kaikkien PAH-yhdisteiden keskiarvolle. Yhdistekohtaiset erot ovat tällä pitoisuustasolla suuria verrattaessa molempia fraktiointimenetelmiä. Tarkasteltaessa yhdistekohtaisia saantoprosentteja ja hajontoja ovat ne selvästi suuremmat silikafraktiointia käytettäessä.

6.2 Näytemittausten tulokset

Ekokem Oy:ltä saadun maanäytteen öljyhiilivedyille on tuloksia kolmesta eri määrittäyserästä (ks. kappale 5.3). Kaikki tulokset ovat verrattavissa toisiinsa, koska ne ovat samasta näytteestä uutettuja ja niissä on otettu huomioon punnittu näytemäärä. Laadunvarmistuksena käytetään uuttoluoksessa ja surrogaatissa olevaa C40:tä, jonka pitoisuus tunnetaan. Hyväksyttävänä pitoisuutena surrogaatille on pidetty (100 ± 20) % (SYKEN sisäinen raja-arvo). Taulukossa 12 on kaikkien eri menetelmien antamat tulokset.

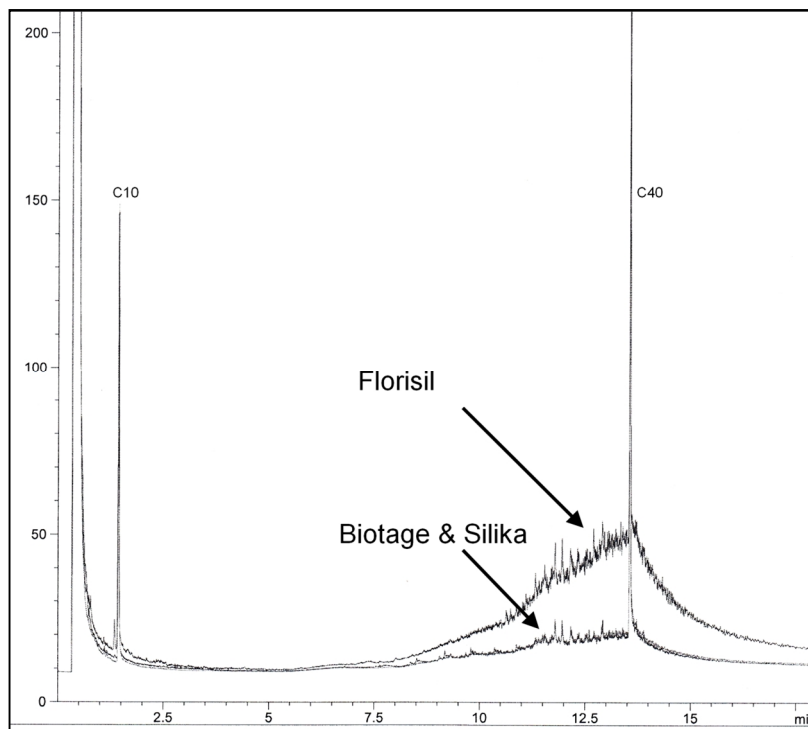
Taulukko 12. Näytteiden antamat tulokset öljyhiilivedyille ja keskihajonnat näytemäärällä 5 g, sekä surrogaatin C40-saantoprosenttien keskiarvot ja keskihajonnat.

Näytepurkin numero	Menetelmä	Keskiarvo C10-C40 (mg/kg) (n=12)	%RDS C10-C40 (n=12)	Saanto-% keskiarvo C40 (n=12)	%RDS C40 (n=12)
1	Florisil	929	6,3	90	0,3
	Silika	468	7,3	91	2,7
	Biotage SPE	634	11,0	92	2,5
2	Florisil	951	2,4	90	2,2
	Silika	413	6,5	95	1,6
	Biotage SPE	472	4,4	94	3,0
3	Florisil	827	16,2	95	2,1
	Silika	486	2,7	97	1,6
	Biotage SPE	639	18,9	96	1,9
Koko sarja	Florisil	902	10,8	92	2,8
	Silika	455	8,8	94	3,0
	Biotage SPE	582	18,8	94	2,8

Kuten taulukosta 12 nähdään, antavat eri menetelmät eri tulokset. Kuitenkaan minkään menetelmän hajontaa ei voida pitää syynä tulosten poikkeavuuteen toisistaan. Laadunvarmistukseen käytettävää C40-saantoprosenttia voidaan pitää hyvänä. Pieni hajonta C40-saannoissa antaa viitettä hyvästä toistettavuudesta. Suurimmat hajonnat ovat Florisil-puhdistuksella ja SPE-fraktioinnilla. Molemmat tuotteet ovat kaupallisia.

Florisil antaa systemaattisesti suuremman tuloksen kuin Biotagen SPE-fraktiointi ja silikafraktiointi. Silikafraktiointi antaa vastaavasti systemaattisesti pienemmän tuloksen. Vaihtelut eri näytepurkkien välillä voi johtua epähomogeenisuudesta näytteessä. Koska näytteen taustoja ei tunneta, on mahdotonta sanoa, kuinka matriisi vaikuttaa eri puhdistusmenetelmiin. Matriisin vaikutusta kartoitettiin uusimalla vesipesuvaiheita, puhdistamalla uutteita kahteen kertaan Florisil-sorbentin läpi ja laimentamalla. Mikään toimenpide ei vaikuttanut lopputulokseen, joten matriisilla on voinut olla vaikutusta menetelmiin. Saantokokeet ja C40-laadunvarmistus osoittavat, että hävikkiä ei ole tapahtunut

näytteenkäsittelyssä. Edellä mainitut asiat näkyvät myös selkeästi näytteen antamista kromatogrammeista. Kuvassa 8 on kromatogrammi näytteelle 2B, jossa kaikki eri fraktiointimenetelmien kromatogrammit ovat päällekkäin. Kuten kromatogrammista nähdään sisältää näyte yli C40:n olevia öljyhiilivetyjä.



Kuva 8. Kromatogrammit näytteelle 2B.

Matriisin vaikutusta tutkittiin SYKE:n päätyvyyskoe näytteellä 8b/2010 M30, jonka SYKE:ssä mitattu arvo oli 629 mg/kg öljyhiilivedyille C10-C40. Kaikkien osallistujien robusti keskiarvo (*robust mean*) oli 553 mg/kg öljyhiilivedyille C10-C40. Sallittu poikkeama tavoitearvosta oli 30 % eli absoluuttisena arvona (553 ± 166) mg/kg [22.] Taulukossa 13 on esitetty eri menetelmillä saadut tulokset.

Taulukko 13. Päätyvyyskoenäytteen 8b/2010 M3O tulokset matriisiin vaikutustestausta varten, sekä surrogaatin C40-saantoprosenttien keskiarvot ja keskihajonnat.

Menetelmä	Keskiarvo C10-C40 (mg/kg) (n=3)	%RDS C10-C40 (n=3)	Saanto-% keskiarvo C40 (n=3)	%RDS C40 (n=3)
Florisil	645	0,7	98	2,1
Silika	636	0,8	96	1,8
Biotage	539	1,3	94	3,0

Tulosten perusteella voidaan todeta, että matriisilla saattaa olla vaikutusta fraktiointiin. Kaikki tulokset ovat kuitenkin hyväksyttäviä. Aikaisemmissa mittauksissa silikafraktiointi antoi pienimmän tuloksen, nyt saatu tulos on kuitenkin keskiluokkaa. Biotage taas antaa pienimmän tuloksen, kun aikaisemmissa mittauksissa tulos oli keskiluokkaa. Kaikkien menetelmien C40-saannot ovat hyviä ja saantoprosentti korreloi nyt saatujen tuloksen suuruuteen.

PAH-fraktion tulokset eri menetelmille on esitetty taulukossa 14. Tulokset ovat kaikkien mittausten keskiarvoja esitettynä eri fraktiointimenetelmälle. Taulukossa on myös esitetty suhteelliset keskihajonnat. SYKEN järjestämässä päätyvyyskokeessa 8c/2010 PAH-yhdisteille maasta on sallittu 30–50 %:n poikkeama vertailuarvosta [23].

Taulukko 14. Näytteistä saadut tulokset PAH-yhdisteille ja keskihajonnut näytemäärällä 5 g, sekä surrogaattien saantoprosenttien keskiarvot ja keskihajonnut.

Yhdiste	Silika-fraktiointi (mg/kg) (n=12)	%RDS Silika-fraktiointi (n=12)	SPE-fraktiointi Biotage (mg/kg) (n=12)	%RDS SPE-fraktiointi Biotage (n=12)
Antraseeni	0,08	36,5	0,09	35,6
Asenaftteeni	0,03	48,0	0,03	45,0
Asenaftyleeni	0,02	16,5	0,02	12,2
Bentso[a]antraseeni	0,43	42,2	0,39	29,9
Bentso[a]pyreeni	0,45	28,0	0,46	28,5
Bentso[b]fluoranteeni	0,63	26,9	0,66	26,5
Bentso[g,h,i]peryleeni	0,32	25,3	0,30	22,1
Bentso[k]fluoranteeni	0,23	30,0	0,24	30,7
Dibentso[a,h]antraseeni	0,10	19,2	0,09	18,6
Fenantreeni	0,28	40,2	0,32	37,1
Fluoranteeni	0,81	36,6	0,79	32,8
Fluoreeni	0,03	47,2	0,04	40,4
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	0,33	26,5	0,31	23,9
Kryseeni	0,46	36,0	0,42	24,1
Naftaleeni	0,02	36,4	0,02	25,9
Pyreeni	0,70	35,4	0,69	30,6
2-bromonaftaleeni (surrogaatti)	102 %	3,8	105 %	3,6
2-fluorobifenyylä (surrogaatti)	114 %	5,6	137 %	9,7

Surrogaattien saannot ovat hyviä ja niiden hajonnut suhteellisen pieniä. Saantoprosentit 2-fluorobifenyylille ovat systemaattisesti olleet yli 100 %. Molemmat surrogaatit ovat samassa ampullissa seoksena, ja niille on sertifioitua arvoja. Koska 2-bromonaftaleenin saantoprosentti ei ole huomattavasti yli 100 %, kyse ei voi olla laimennus- tai pipetointivirheestä. EPH-patruunoiden valmistajan Lancaster Laboratories Inc:n tutkimusten perusteella saantoprosentit 2-fluorobifenyylille ovat olleet keskimäärin 123 % [24]. 2-fluorobifenyylille käytettiin kvantitointiin suurimman vasteen antavaa molekyyli-ioniä $m/z=172$. On mahdollista, että yhdiste ei toistettavasti pysy molekyyli-ioniä tai kvantitointi-ioniä on epästabiili. Muita mahdollisia kvantitointi-ioneja olisivat $m/z=170$, $m/z=171$ ja $m/z=173$.

Silika- ja Biotage SPE-fraktiointi näyttäisi antavan saman suurusluokan tuloksen. Hajonnat ovat myös menetelmien välillä samaa luokkaa. Samoin kuin öljyhiilivetyfraktiossa voivat suuret hajonnat johtua näytteen epähomogeenisuudesta tai matriisin vaikutuksesta. Matriisivaikutusta tutkittiin mittaamalla PAH-yhdisteitä sisältävää referenssimateriaalia LGC 6188 (River Sedimet). Referenssimateriaalille saadut tulokset ovat taulukossa 15 ja esimerkkikromatogrammi liitteessä 7.

Taulukko 15. LGC 6188-sedimentille saadut tulokset PAH-yhdisteille, sekä referenssiaineen sertifioidut arvot (suositusnäytemäärällä 3 g).

Yhdiste	LGC 6188		SPE-fraktiointi Biotage		Silikafraktiointi	
	(mg/kg)	±	(mg/kg)	%RDS	(mg/kg)	%RDS
Antraseeni	0,36	0,11	0,24	1,45	0,20	2,72
Asenaftteeni	0,07	0,02	0,04	4,14	0,04	1,87
Asenaftyleeni	0,1	-	0,04	1,62	0,03	3,13
Bentso[a]antraseeni	0,83	0,18	0,72	2,31	0,64	4,41
Bentso[a]pyreeni	0,65	0,14	0,61	3,50	0,54	0,71
Bentso[b]fluoranteeni	0,82	0,19	0,94	2,03	0,85	1,12
Bentso[g,h,i]peryleeni	0,36	0,13	0,42	1,77	0,38	2,29
Bentso[k]fluoranteeni	0,50	0,08	0,42	2,80	0,38	0,71
Dibentso[a,h]antraseeni	0,13	0,05	0,12	2,04	0,12	1,82
Fenantreeni	1,04	0,30	0,88	1,68	0,76	0,08
Fluoranteeni	1,79	0,35	1,49	0,18	1,92	2,14
Fluoreeni	0,12	0,04	0,08	2,29	0,05	0,67
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	0,37	0,14	0,44	0,69	0,39	1,95
Kryseeni	0,83	0,16	0,77	1,15	0,71	4,23
Naftaleeni	0,22	0,11	0,11	5,48	0,11	0,72
Pyreeni	1,48	0,50	1,26	0,79	1,48	2,81

Taulukossa 15 on merkitty punaisella yhdisteet, jotka eivät täytä referenssiaineelle asetettuja raja-arvoja. Tulosten perusteella Biotagen ISOLUTE EPH-M on toiminut paremmin kuin silikafraktiointi. Erot eivät kuitenkaan ole merkittäviä menetelmien välillä. Referenssimateriaali on vuodelta 2000 ja sille on luvattu 12 kuukauden pysyvyys asetuille arvoille. Tämä täytyy ottaa huomioon tuloksia tarkasteltaessa.

Myös mittalaitteiden aiheuttamaa hajontaa tutkittiin. Laitteiden aiheuttama rinnakkaisinjektioiden hajonnan tulos saatiin mittaamalla näytesarja n=22 kahteen kertaan. Molemmilla kerroilla tehtiin uusi kalibrointi laitteelle (samat liuokset). GC-MS-laitteiston prosentuaaliseksi poikkeavuudeksi saatiin 8 % ja GC-FID-laitteiston 3 %.

7 Yhteenveto

Menetelmällä saadaan fraktioitua alifaattiset öljyhiilivedyt ja PAH-yhdisteet maaperä-näytteistä, jotka on uutettu heksaani-asetoni -seoksella. Silikapylväs- ja Biotage ISO-LUTE EPH-M SPE-fraktionnille alifaattisten öljyhiilivetyjen saantoprosentit olivat 92–102 % ja rinnakkaismääritysten suhteellinen keskihajonta oli alle 7 %. PAH-yhdisteiden summan keskiarvosaantoprosentit olivat 73–87 % ja tulosjoukon suhteellinen hajonta oli alle 10 %. Menetelmän mittausaluet olivat alifaattisille öljyhiilivedyille 45–2800 µg/ml ja PAH-yhdisteille 6,5–2800 ng/ml. Menetelmällä on mahdollista määrittää erilaisia summaparametreja öljyhiilivetyfraktioille ja tarvittaessa myös PAH-yhdisteille. Näin niiden riskeistä saadaan parempi kuva. Summaparametrit ovat suoraan mukautettavissa TPHCWG-työryhmän antamiin EC-summafraktioihin.

Jo esitetystä tulosaineistosta saa viitteitä menetelmän toistettavuudesta ja määrittämisestä sekä toteamisrajoista. Matriisin vaikutusta tulisi tutkia enemmän ja varmistua siitä, mitkä fraktiointimenetelmät olisivat mahdollisimman epäherkkiä vaihteluille. Mittaamalla erilaisia maa- ja sedimenttinäytteitä voidaan eri menetelmien sopivuutta kartoittaa. GC-FID-laitteen kalibrointiin käytettävän dieselöljyn ja voiteluöljyn seoksen sopivuutta tulisi kartoittaa. Näytteen sisältäessä öljyhiilivetyjä alueella C10–C12 tai C35–C40 ja jos tulos halutaan antaa summana C10–C40, kalibrointiliuoksessa ei ole näitä vastaavia yhdisteitä. Tässä tapauksessa tulosten laskentaan on käytetty koko alueen C10–C40 kalibrointia. Menettely saattaa aiheuttaa virhettä tulokseen, koska kalibrointiin ei ole käytetty toisiinsa verrattavissa olevia yhdisteryhmiä.

Otettaessa käyttöön uusi patruunaerä tai silikaerä on se aina tutkittava kontaminaatioiden varalta. Lisäksi on hyvä varmistaa fraktioinnin toimivuus synteettisellä liuoksella tai määrittää tarvittavat elouintitilavuudet. Lisäksi kaikkien analyysilaitteiden ajo-olosuhteet tulisi optimoida. Liitteessä 8 on näytteenkäsittelyprosessin eri vaiheet.

Alifaattisten öljyhiilivetyjen kalibrointiin käytetään ulkoista kalibrointia. Ottamalla käyttöön sisäisiä standardeja menetelmästä voitaisiin vähentää laitteistosta johtuvaa virhetä. Sisäisen standardin ottaminen käyttöön on kuitenkin hankalaa, koska FID on yleisdetektori ja menetelmä perustuu summaparametreihin. Täten C40-saantoa on pidetty riittävänä kuvaamaan menetelmän toimivuutta.

PAH-yhdisteiden analysoinnissa olisi suotavaa lisätä surrogaatit jo uuttovaiheessa. Tässä työssä näin ei ole tehty, koska sertifioitua surrogaattia oli saatavana vain rajallinen määrä. Lisäksi 2-fluorobifenyylin sopivuutta surrogaatiksi tulisi kartoittaa.

Lähteet

- 1 Battelle/Massachusetts Department of Environmental Protection. 2007. Sediment Toxicity Of Petroleum Hydrocarbon Fractions. Verkkodokumentti. <<http://www.mass.gov/dep/cleanup/laws/tphbat.pdf>>. 9/2007. Luettu 1.9.2012.
- 2 Reinikainen, Jussi. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet. Helsinki: Edita.
- 3 Stewart, Robert (toim.). 2008. Environmental Science in the 21st Century - An Online Textbook: Groundwater Remediation. Verkkodokumentti. <<http://oceanworld.tamu.edu/resources/environment-book/groundwaterremediation.html>>. 23.12.2008. Luettu 4.9.2012.
- 4 Valtioneuvoston asetus 214/2007. Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista. 1.3.2007.
- 5 Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2007. Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi. Helsinki: Edita.
- 6 Geosphere, Inc./Alaska Statement of Cooperation Working Group. 2006. Hydrocarbon Characterization for Use in the Hydrocarbon Risk Calculator and Example Characterizations of Selected Alaskan Fuels Technical Background Document and Recommendations. Verkkodokumentti. <http://dec.alaska.gov/spar/csp/docs/soc/2_hydrocarb_char.pdf>. 9/2006. Luettu 8.9.2012.
- 7 Wenzl, Thomas ym. 2006. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. Verkkodokumentti. <http://www.pfigueiredo.org/met_8.pdf>. Luettu 10.9.2012.
- 8 Työterveyslaitos. 2010. PAH-yhdisteet ja niiden esiintyminen. Verkkodokumentti. <http://www.ttl.fi/fi/kemikaaliturvallisuus/ainekohtaista_kemikaalitietoa/PAH-yhdisteet_ja_niiden_esiintyminen/Sivut/default.aspx>. 21.10.2010. Luettu 12.9.2012.
- 9 SFS-ISO 16703:2004. Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography. Geneve: International Organization for Standardization. 2004.
- 10 ISO 18287:2006. Soil quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS). Geneve: International Organization for Standardization. 2006.
- 11 Phenomenex. Solid Phase Extraction using Strata EPH. Käyttöohje.

- 12 Restek. Massachusetts EPH SPE Cartridge. Käyttöohje.
- 13 Biotage. ISOLUTE EPH Solid Phase Extraction Columns for the Fractionation of Extractable Petroleum Hydrocarbons from Soil using both Automated and Manual Procedures. Käyttöohje.
- 14 ISO/CD 16558-2. Soil quality – Risk-based petroleum hydrocarbons – Part 2: Determination of aliphatic and aromatic fractions of semi-volatile petroleum hydrocarbons using gas chromatography with flame ionisation detection (GC/FID). Geneva: International Organization for Standardization. 2012.
- 15 Phenomenex. EPH phase information. Verkkodokumentti.
<<http://www.phenomenex.com/Utility/Resize?p=https://phenomenex.blob.core.windows.net/images/072e7fe0-ac1a-43a5-bec2-8c6299007c83.jpg%20&w=275&h=275>>. Luettu 15.9.2012.
- 16 Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Poland Application of chromatographic techniques to assess degree of soil pollution with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Verkkodokumentti.. <<http://www.kii3.ntf.uni-lj.si/analchemvoc2/file.php/1/html/support/poskus1.htm>>. Luettu 18.9.2012.
- 17 Smith, Roy-Keith. 2000. Interpretation of Organic Data. Amsterdam: Genium Publishing Corporation.
- 18 Harris, Daniel C. 2007. Quantitative Chemical Analysis. 7th edition. W. H. Basingstoke, United Kingdom: Freeman & Co Ltd.
- 19 University of Colorado at Boulder, Department of Chemistry and Biochemistry. Column Chromatography. Verkkodokumentti.
<<http://orgchem.colorado.edu/Technique/Procedures/Columnchrom/Columnchrom.html>>. 14.8.2012. Luettu 20.9.2012.
- 20 University of Victoria. Column chromatography. Verkkodokumentti.
<<http://web.uvic.ca/~berryde/techniques/column%20chrom.pdf>>. Luettu 22.9.2012.
- 21 U.S. Silica Company. FLORISIL® MAGNESIUM SILICATE. Verkkodokumentti..
<<http://www.ussilica.com/uploads/files/product-data-sheets/industry/chemicals/FLORISIL.pdf>>. Luettu 23.9.2012.
- 22 Korhonen-Ylönen, Kaija ym. 2010. Proficiency Test SYKE 8b/2010 Oil hydrocarbons in water and soil. Verkkodokumentti.
<<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=125448&lan=fi>>. Luettu 6.10.2012.

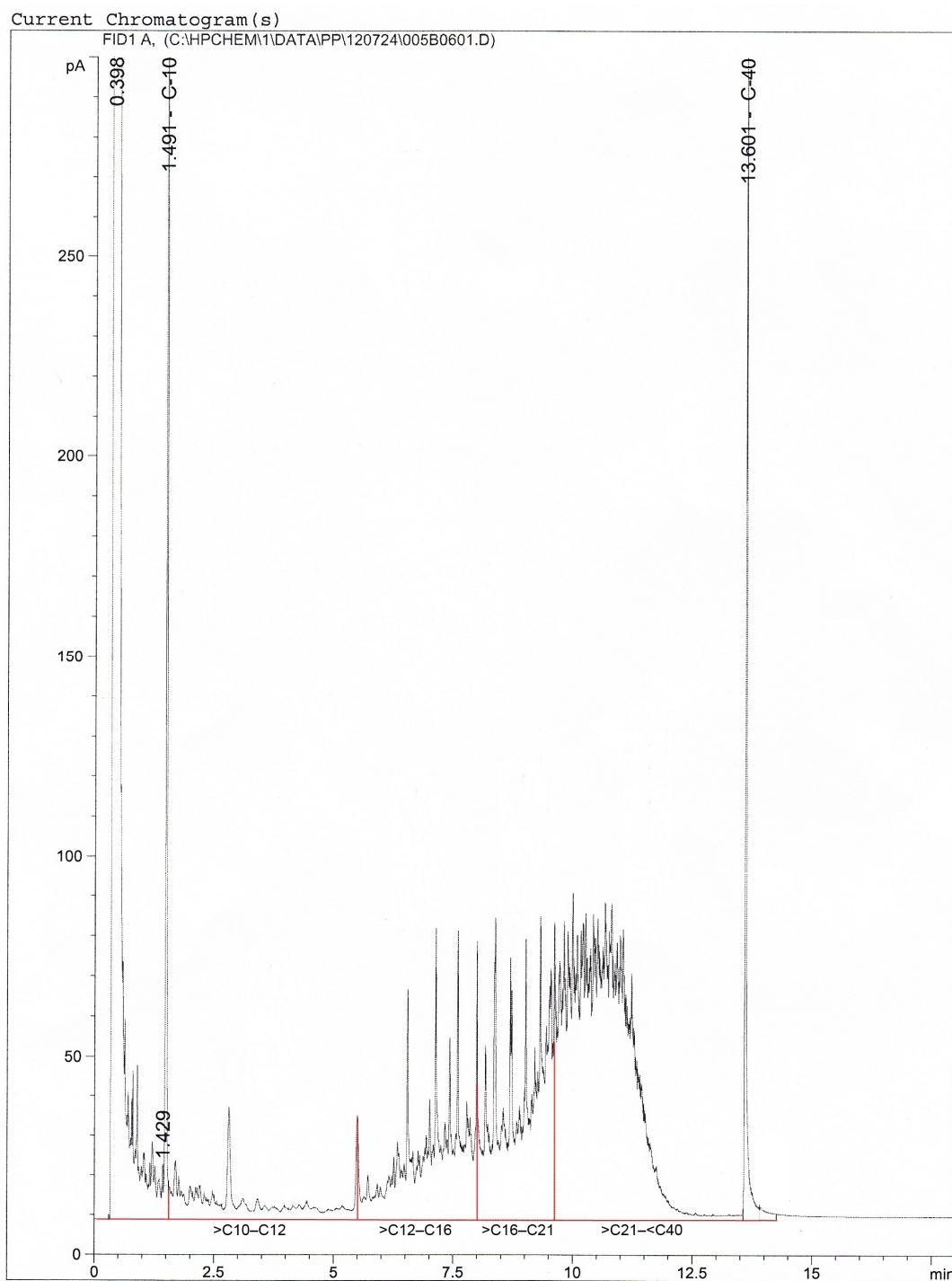
- 23 Korhonen-Ylönen, Kaija ym. 2010. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe SYKE 8c/2010 PAH-yhdisteiden määrittäminen vedestä ja maasta Verkkodokumentti. <<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=125448&lan=fi>>. Luettu 6.10.2012.
- 24 Lancaster Laboratories, Inc. Fractionation of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons Using Enviro-Clean® TPH Silica. Verkkodokumentti. <http://www.sepax-tech.com.cn/appl_spe/Fractionation_of_Aliphatic_and_Aromatic_Hydrocarbons.pdf>. Luettu 6.10.2012.

Öljyhiilivetyjen fraktiokohtaiset pitoisuudet

Yhdiste	Pinta-ala	Osuus
C10-C12	3742,400	0,070
C12-C16	9403,800	0,177
C16-C21	12005,500	0,226
C21-C40	27965,900	0,526
C10-C40	53117,400	1,000

Yhdiste	STD 1 (µg/ml)	STD 2 (µg/ml)	STD 3 (µg/ml)	STD 4 (µg/ml)	STD 5 (µg/ml)	STD 6 (µg/ml)	STD 7 (µg/ml)	STD 8 (µg/ml)	STD 9 (µg/ml)	STD 10 (µg/ml)
C10-C12	3,181	5,652	13,895	26,785	48,238	80,061	119,445	146,692	191,418	196,186
C12-C16	7,992	14,203	34,914	67,306	121,211	201,174	300,139	368,603	480,990	492,972
C16-C21	10,203	18,132	44,574	85,927	154,746	256,832	383,176	470,582	614,063	629,360
C21-C40	23,767	42,237	103,831	200,160	360,470	598,272	892,580	1096,186	1430,413	1466,046
C10-C40	45,143	80,224	197,213	380,178	684,666	1136,339	1695,340	2082,063	2716,883	2784,565

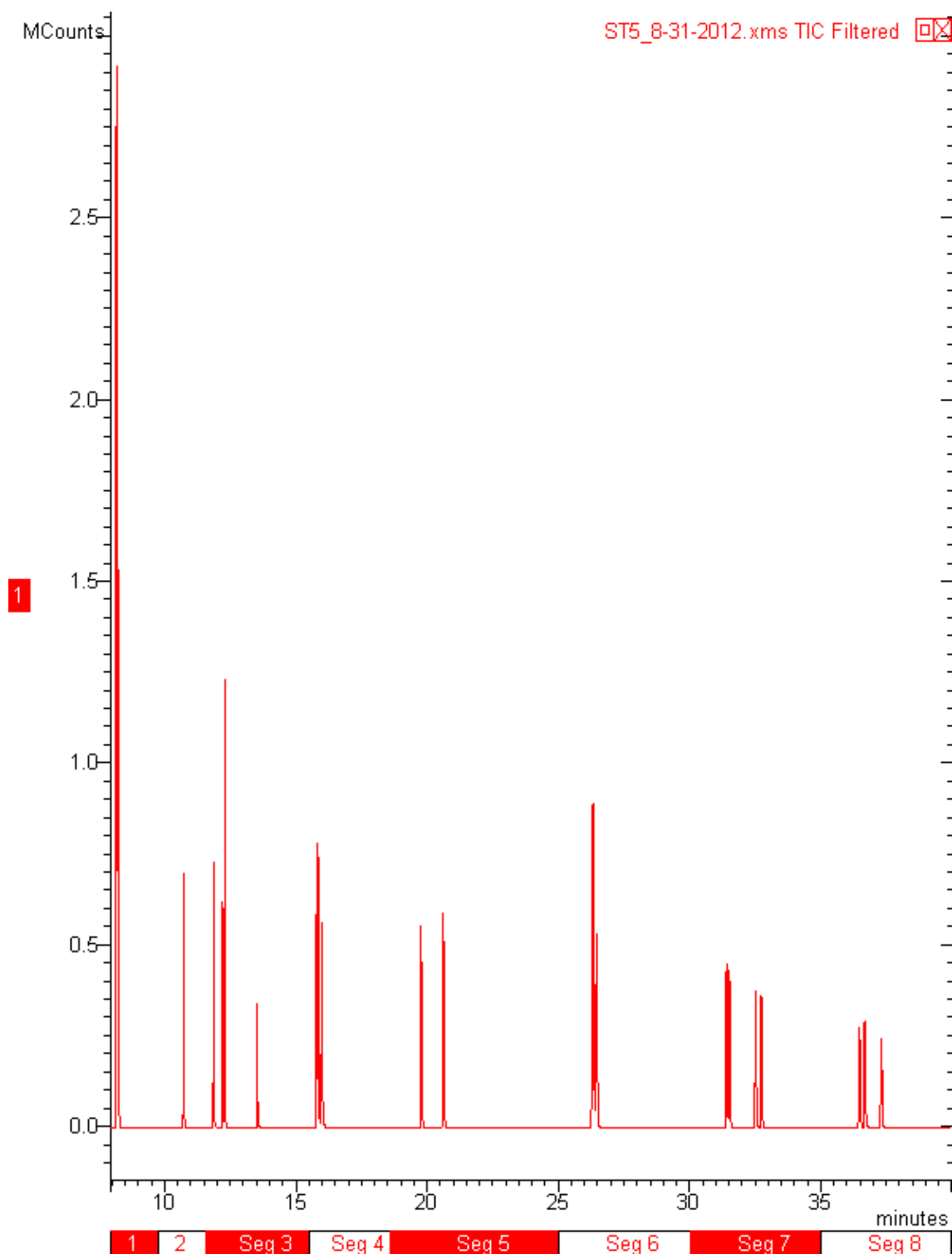
Fraktiokohtainen kromatogrammi öljyhiilivetykalibrintiliuokselle STD 5



PAH-yhdisteiden kalibrointiliuokset

PAH STD Z-014G		CAS	Sertifioitu (µg/ml)	STD9 (ng/ml)	STD8 (ng/ml)	STD7 (ng/ml)	STD6 (ng/ml)	STD5 (ng/ml)	STD4 (ng/ml)	STD3 (ng/ml)	STD2 (ng/ml)	STD1 (ng/ml)
	Yhdiste											
	Asenaftieeni	83-32-9	2005	2728	1335	1073	693,86	138,69	63,67	33,36	13,28	6,55
	Asenaftyleeni	208-96-8	1985	2701	1321	1062	686,94	137,30	63,04	33,03	13,15	6,48
	Antraseeni	120-12-7	2004	2727	1334	1072	693,51	138,62	63,64	33,35	13,27	6,54
	Bentso[<i>a</i>]antraseeni	56-55-3	1996	2716	1329	1068	690,74	138,06	63,39	33,21	13,22	6,52
	Bentso[<i>a</i>]pyreeni	50-32-8	1981	2696	1319	1060	685,55	137,03	62,91	32,96	13,12	6,47
	Bentso[<i>b</i>]fluoranteeni	205-99-2	1996	2716	1329	1068	690,74	138,06	63,39	33,21	13,22	6,52
	Bentso[<i>g,h,i</i>]peryleeni	191-24-2	1999	2720	1331	1069	691,78	138,27	63,48	33,26	13,24	6,53
	Bentso[<i>k</i>]fluoranteeni	207-08-9	1994	2713	1327	1067	690,05	137,92	63,32	33,18	13,21	6,51
	Kryseeni	218-01-9	1988	2705	1323	1064	687,97	137,51	63,13	33,08	13,17	6,49
	Dibentso[<i>a,h</i>]antraseeni	53-70-3	2006	2730	1335	1073	694,20	138,75	63,70	33,38	13,29	6,55
	Fluoranteeni	206-44-0	2000	2722	1331	1070	692,13	138,34	63,51	33,28	13,25	6,53
	Fluoreeni	86-73-7	1987	2704	1323	1063	687,63	137,44	63,10	33,05	13,16	6,49
	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyreeni	193-39-5	1999	2720	1331	1069	691,78	138,27	63,48	33,26	13,24	6,53
	Naftaleeni	91-20-3	1999	2720	1331	1069	691,78	138,27	63,48	33,26	13,24	6,53
	Fenantraeeni	85-01-8	1983	2699	1320	1061	686,24	137,16	62,97	33,00	13,13	6,47
	Pyreeni	129-00-0	2002	2724	1333	1071	692,82	138,48	63,58	33,31	13,26	6,54
Surrogaatti/PAH-testi DHR-MS-FSS-50X		CAS	Sertifioitu (µg/ml)	STD9 (ng/ml)	STD8 (ng/ml)	STD7 (ng/ml)	STD6 (ng/ml)	STD5 (ng/ml)	STD4 (ng/ml)	STD3 (ng/ml)	STD2 (ng/ml)	STD1 (ng/ml)
	Yhdiste											
	2-Bromonafaleeni	580-13-2	1966	2675	1309	1052	680,36	135,99	62,43	32,71	13,02	6,42
	2-Fluorobifenyyl	321-60-8	1984	2700	1321	1061	686,59	137,23	63,01	33,01	13,14	6,48

TIC-kromatogrammi PAH-kalibrintiliuokselle STD 5



Surrogaatti ja sisäiset standardit

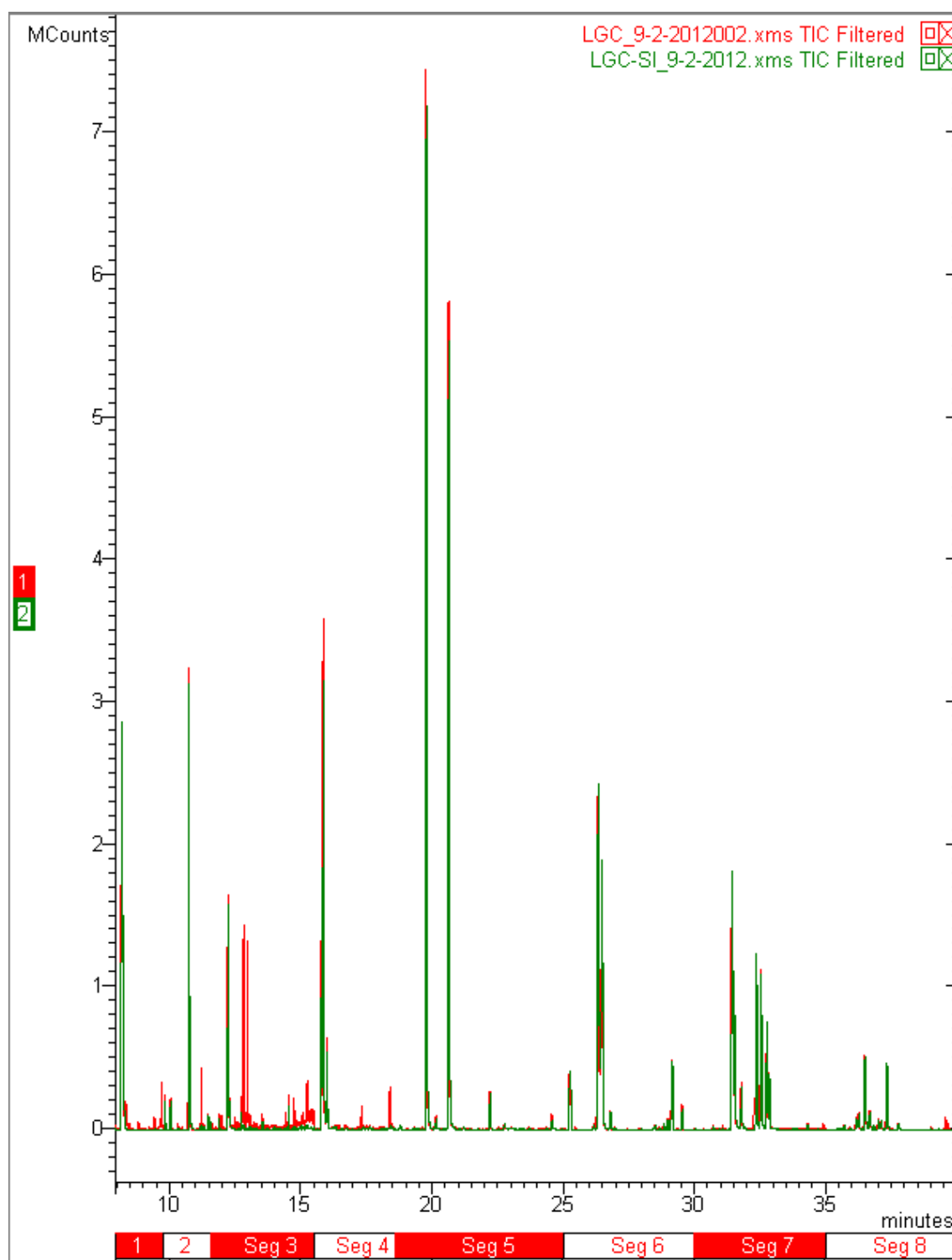
Surrogaatti DHR-MS-FSS-50X				
Yhdiste	CAS	Sertifioitu (µg/ml)	Surrogaatti	
2-Bromonaftaleeni	580-13-2	1966	525,1	ng/ml
2-Fluorobifenyyl	321-60-8	1984	530,0	ng/ml
C10	124-18-5		23,134	µg/ml
C40	4181-95-7		25,545	µg/ml

PAH sisäiset standardit Z-014J-0.5X				
Yhdiste	CAS	Sertifioitu (µg/ml)	PAH sis.std. (ng/ml)	0,5 ml:ssa (ng/ml)
Asenafteeni-d10	15067-26-2	1980	8487	169,73
Kryseeni-d12	1719-03-5	1971	8448	168,96
Naftaleeni-d8	1146-65-2	2001	8577	171,53
Peryleeni-d12	1520-96-3	1983	8499	169,99
Fenantreeni-d10	1517-22-2	1996	8555	171,10

Synteettiset liuokset saantokoikeita varten

PAH testiliuos EPH-WA-10X					
Yhdiste	CAS	Sertifioitu (µg/ml)	PAH/RT- testiliuos 1 (ng/ml)	PAH/RT- testiliuos 2 (ng/ml)	PAH/RT- testiliuos 3 (ng/ml)
Asenaftteeni	83-32-9	1003	807	94	16
Asenaftyleeni	208-96-8	990	797	93	15
Antraseeni	120-12-7	1000	805	94	15
Bentso[a]antraseeni	56-55-3	991	797	93	15
Bentso[a]pyreeni	50-32-8	1004	808	94	16
Bentso[b]fluoranteeni	205-99-2	1002	806	94	15
Bentso[g,h,i]peryleeni	191-24-2	986	793	92	15
Bentso[k]fluoranteeni	207-08-9	1000	805	94	15
Kryseeni	218-01-9	985	793	92	15
Dibentso[a,h]antraseeni	53-70-3	1001	805	94	15
Fluoranteeni	206-44-0	1005	809	94	16
Fluoreeni	86-73-7	984	792	92	15
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	193-39-5	1001	805	94	15
Naftaleeni	91-20-3	1002	806	94	15
Fenantreeni	85-01-8	995	801	93	15
Pyreeni	129-00-0	989	796	93	15
C10	124-18-5		28,519	3,320	0,548
C12	112-40-3		33,322	3,879	0,640
C16	544-76-3		108,785	12,665	2,091
C21	629-94-7		85,460	9,949	1,643
C35	630-07-9		29,891	3,480	0,575
C40	4181-95-7		23,325	2,716	0,448

LGC 6188-sedimentille saadut kromatogrammit PAH-yhdisteille



Kromatogrammissa:

Biotage ISOLUTE EPH-M
Silikapylväs

Näytteenkäsittelyprosessi

