



Liuottimien analytiikka

MUTKU-päivät 2016, 16.3.2016
Jarno Kalpala, ALS Finland Oy



RIGHT SOLUTIONS | RIGHT PARTNER

- Terminologia
- Näytteenoton ja analysoinnin suurimmat riskit ja niiden välttäminen
- Näytteiden kuljettaminen lentoteitse
- Uuttomenetelmät
- Näytteiden analysointi

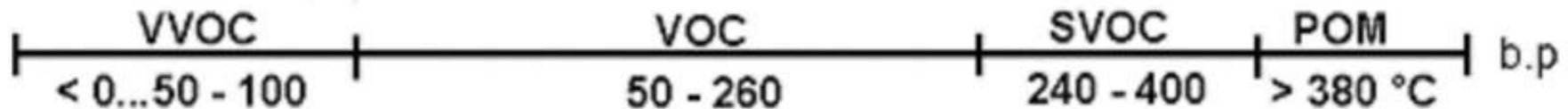
- Liuottimeksi sanotaan ainetta, johon joko kiinteä aine, neste tai kaasu liukenee
- Puhdas vesi on yksi monipuolisimpia sekä yleisimmin esiintyviä liuottimia
- Kemiassa liuotin-sanaa käytetään yleensä lähinnä tapahtumaympäristönä, ei reagoivana aineena
- Liuotin sanan sijaan käyttäisinkin tässä yhteydessä mieluummin termiä orgaaniset yhdisteet

- Orgaaniset yhdisteet voidaan jakaa kiehumispisteensä mukaan neljään eri ryhmään: VVOC-, VOC-, SVOC- ja POM-yhdisteisiin
 - VVOC = Very Volatile Organic Compounds eli herkästi haihtuvat orgaaniset yhdisteet
 - VOC = Volatile Organic Compounds eli haihtuvat orgaaniset yhdisteet
 - SVOC = Semi-Volatile Organic Compounds eli puolihaihtuvat tai keskihaihtuvat orgaaniset yhdisteet
 - POM = Particulate Organic Matter eli hiukkasiin sitoutuneet orgaaniset yhdisteet

Jaottelu VVOC- ja VOC-yhdisteisiin



- WHO: (*WHO (1989) Indoor air quality: organic pollutants, EURO Reports and Studies, Vol.111, Copenhagen*)



- US EPA: “VOC-yhdisteet ovat orgaanisia kemiallisia yhdisteitä, joiden koostumus mahdollistaa niiden haihtumisen normaaleissa sisäilman lämpötiloissa ja ilmanpaineissa.”
- ISO 16000-6 (2011): VOC-yhdisteet ovat yhdisteitä, jotka pidätyvät TENAX TA:n ja erottuvat kaasukromatografilla n-heksaanin ja n-heksadekaanin välissä (C6-C16) -> VVOC yhdisteet yhdisteitä, joiden kiehumispiste on <69 °C (n-heksaani) (<C6)?

Näytteenoton ja analysoinnin suurimmat riskit ja niiden välttäminen 1/2



Haihtuminen

- Astioiden tiivis sulkeminen tärkeää
- Ei ilmatilaa
- Kylmä ketjun säilyminen koko näytteenkäsittelyketjun ajan näytteenotosta analyysin suorittamiseen
- Näytteen käsittelyn minimointi

Ristikontaminaatio

- Näytteestä näytteeseen: Analysoidaan pienimmän pitoisuuden näytteet ensiksi
- Ympäristöstä näytteeseen
- 0-näytteiden käyttäminen

Biohajoaminen

- Osa VOC-yhdisteistä on herkkiä bakteerien aiheuttamalle biohajoamiselle
 - Herkästi biohajoavia VOC-yhdisteitä ovat BTEX-yhdisteet, substitoimattomat alifaattiset hiilivedyt ja aromaattiset hiilivedyt
 - Vähemmän herkästi biohajoavia VOC-yhdisteitä ovat bensiinin lisäaineet (MTBE, ETBE, TAME ja TAEE) sekä klooratut hiilivedyt
- Biohajoamisen välttämiseksi on näytteen konservointi suositeltavaa:
 - Vesinäytteet konservoidaan säätämällä pH 1-2 suolahapolla HCl tai natriumvetysulfaatilla NaHSO₄
 - Maanäytteet ottamalla näyteet metanoliin

Vesinäytteet:

- Lasivialleihin
- Ei ilmatilaa

Maanäytteet:

- Metanolivialli
- Lasipurkki, ei ilmatilaa
- Rilsan-pussi, ei ilmatilaa

- 0-näytteistä analysoidaan analysoitavia yhdisteitä
- Niiden avulla seurataan eri näyteprosessin vaiheiden vaikutusta analysoitavien parametrien tuloksiin
- Kenttänolla seuraa olosuhteita näytteenoton aikana
- Kuljetusnolla seuraa olosuhteita kuljetuksen aikana
- Menetelmänolla seuraa olosuhteita näytteen esikäsittelyn aikana
- Pipettinolla seuraa näytesarjakohtaisesti mahdollista pipetistä aiheutuvaa ristikontaminaatiota
- Liuotinnollilla testaan käytävien liuottimien puhtautta
- Erilliset 0-näytteet eri esikäsittelyvaiheiden huoneilmasta
- Instrumenttinolla seuraa olosuhteita näytteen analysoinnin aikana
- Näyteastioiden puhtauden seuranta

PID ristikontaminaation ennalta ehkäisyssä



- Näytteet analysoidaan PID:llä ennen analyysilaitetta
- PID havaitsee kaksoissidokselliset VOC yhdisteet (BTEX, klooratut eteenit)
- PID tuloksen perusteella päätetään mahdollisesta
 - Näytteen laimentamisesta -> vältetään kontaminaatiota
 - Näytteen paikasta analyysisarjassa -> korkeimman pitoisuuden omaavat näytteet analysoidaan viimeiseksi
- PID:n käytöllä pystytään vähentämään merkittävästi ns. "carry over effect" -riskiä
- PID:n näin käytettynä ei pystytä estämään mahdollista ristikontaminaatiota näytteen esikäsittelyvaiheessa, sillä näyteastia joudutaan avaamaan PID-mittauksen ajaksi



- Lentokuljetuksen Tsekki-Portugali-Tsekki vaikutus analyysituloksiin

Päivämäärä	Analyytti	Yksikkö	Spiikattu näyte, säilytetty ALS:n Prahan laboratoriossa 5°C:ssa	Spiikattu näyte, lentokuljetus Tsekki-Portugali-Tsekki, näyte käsitelty kuljetusnollana	Spiikattu näyte- lentokuljetus Tsekki-Portugali-Tsekki, näyte käsitelty kenttänollana
24.10.2015	Tert-butyylialkoholi	µg/L	101.0	92.5	87.9
20.9.2015	Kloroformi	µg/L	17.4	16.7	18.7
20.9.2015	Bromidikloorimetaani	µg/L	17.3	17.2	19.1
20.9.2015	Dibromikloorimetaani	µg/L	22.4	23.6	23.1
20.9.2015	Bromoformi	µg/L	19.2	20.9	19.8
8.6.2014	Kloroformi	µg/L	16.6	16.0	17.4
8.6.2014	Bromidikloorimetaani	µg/L	14.3	14.2	15.2
8.6.2014	Dibromikloorimetaani	µg/L	12.3	12.4	13.0
8.6.2014	Bromoformi	µg/L	12.6	12.8	13.1
1.8.2014	Tert-butyylialkoholi	µg/L	71.0	84.2	72.2

VOC-yhdisteet lainsäädännössä

Maanäytteet mm.

- Vna 214/2017

Vesinäytteet mm.

- STMA 442/2014
- Vna 341/2009
- Vna 1040/2006
- Vna 868/2010

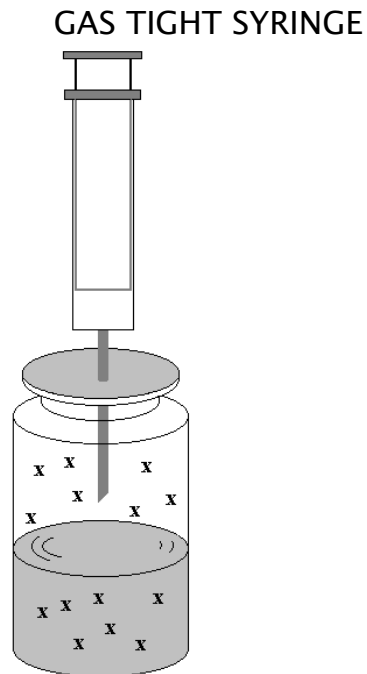
Kiinteät ja nestemäiset näytteet

- Analysointi kaasumaisesta faasista näytteen yläpuolelta suljetusta viallista
 - Staattinen ja dynaaminen headspace-tekniikka
 - Purge & trap -analyysi
 - Kiinteäfaasimikrouuttotekniikka

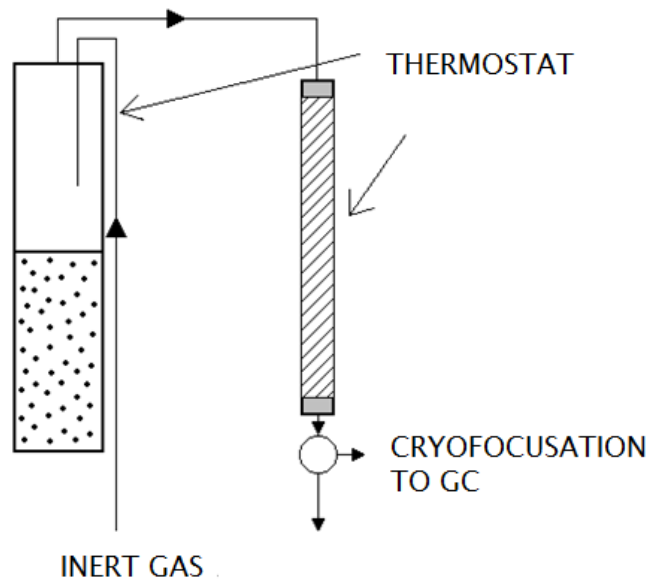
Ilmanäytteet

- Suora analysointi tai yhdisteiden analysointi eri sorbentteja sisältävistä näytteenottimista

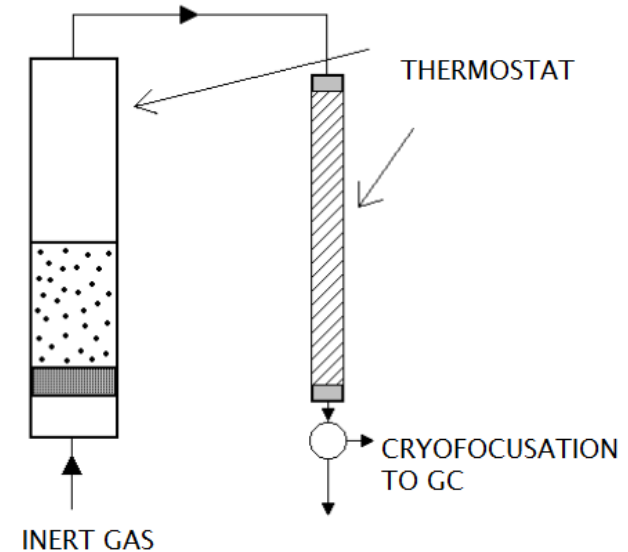
Staattinen headspace



Dynaaminen headspace



Purge & trap



Kaasukromatografia (GC)



Näytteenotto

- Neste tai kaasu

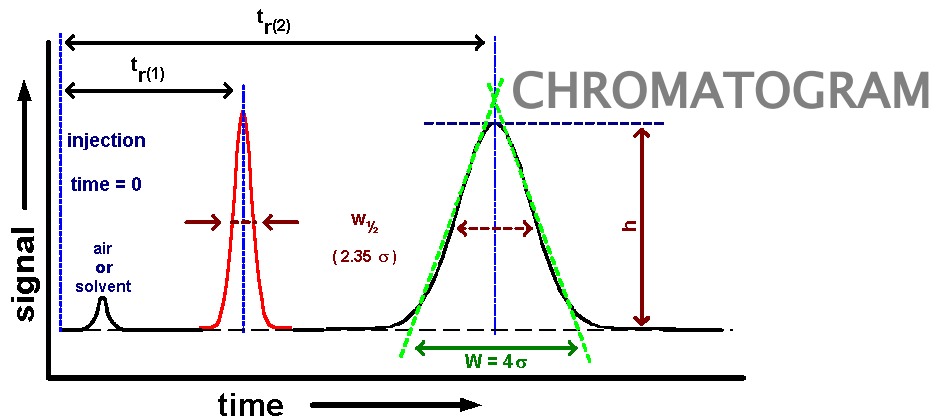
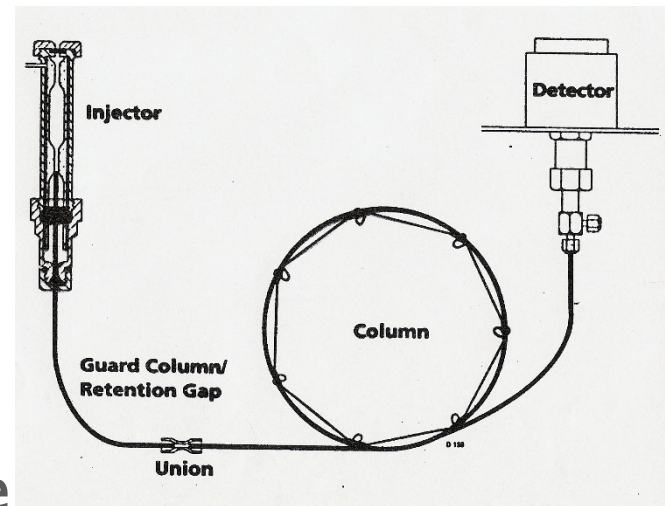
Erotus

- Kapillaarikolonne

Ilmais

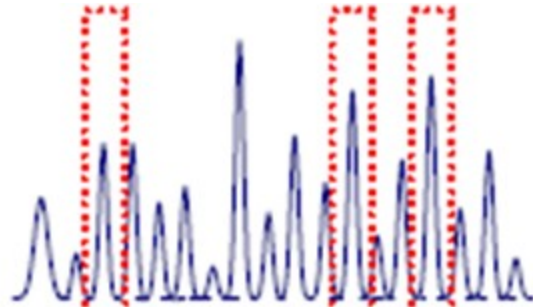
- TCD, FID, ECD, NPD, MSD, AED

Yhdisteiden tunnistus: retentioaika, spektri
Kvantitointi: ilmaisinvaste (piikin pinta-ala ja korkeus)

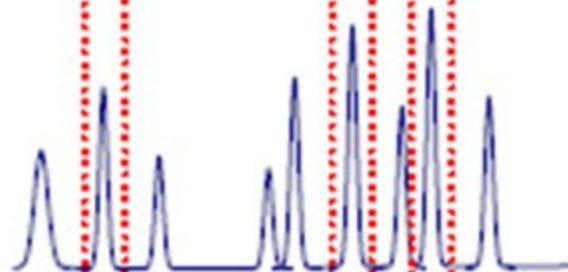


Ilmaisim

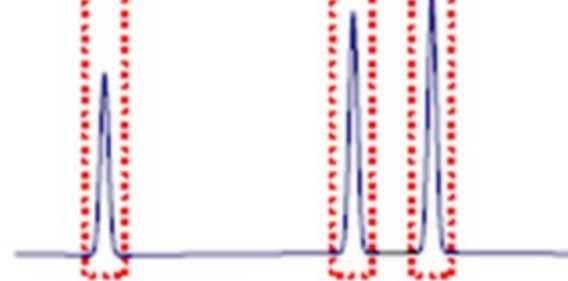
Universaali
eli
yleisilmaisim



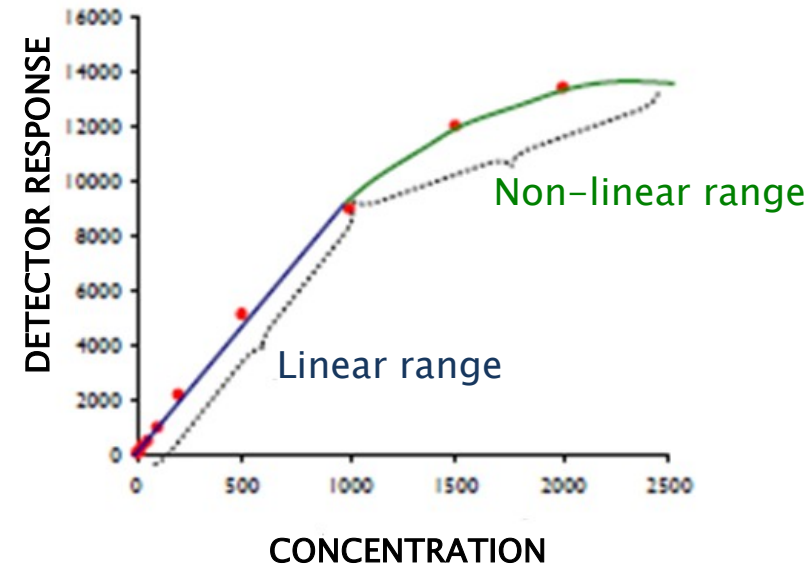
Selektiivinen



Spesifinen

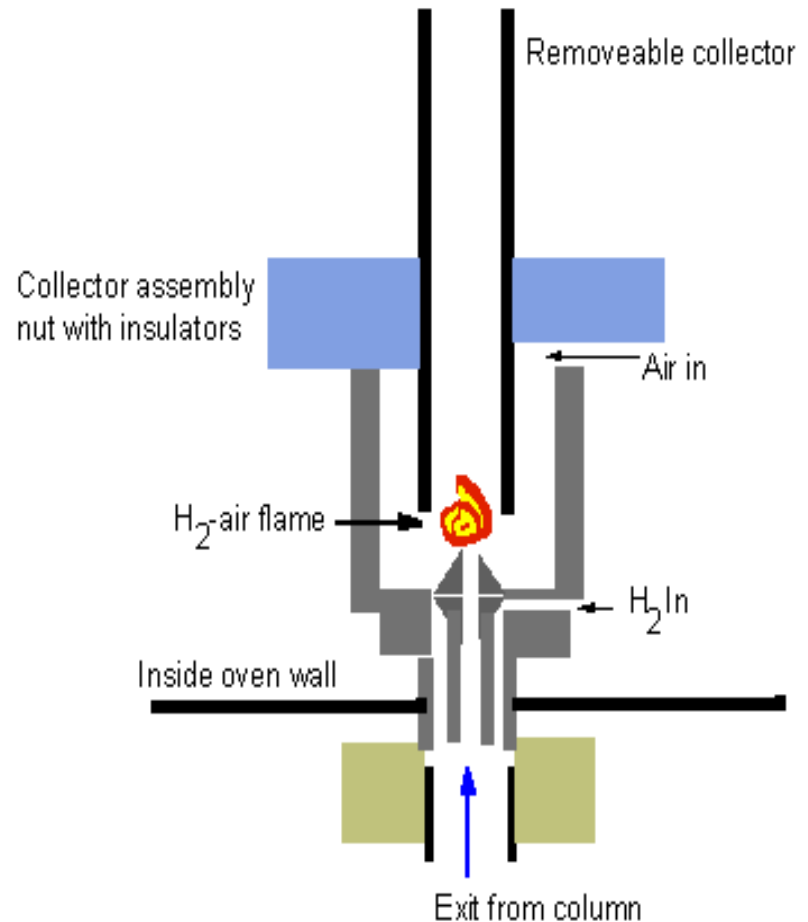


Dynaaminen alue

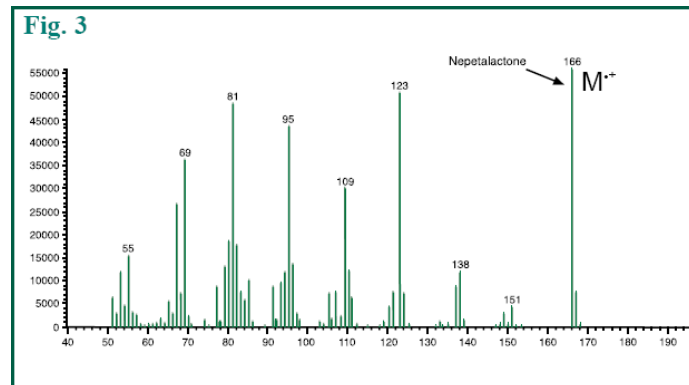


Liekki-ionisaatioilmaisain (FID)

- Mittaa ionien muodostumista vetyliekissä
- Havaitsee mm. hiilivedyt ja oksygenaattit
- Ei havaitse H_2O , N_2 , CO_2 , CO , CS_2 , O_2 , NH_3 , HCOOH
- Selektiivinen ilmaisain, jota tosin välillä virheellisesti kutsutaan yleisilmaisimeksi



- Yleisilmaisain
- Koostuu
 - ionilähteestä, jossa molekyylit ionisoidaan varaukselliseen tai ioninmuotoon
 - massa-analysaattorista, jossa ionit erotellaan massa/varaussuhteessa magneetti -tai sähkökentässä
 - Ioni-ilmaisimesta, joka mittaa sähkövirtaa



- Terminologia
- Näytteenoton ja analysoinnin suurimmat riskit ja niiden välttäminen
- Näytteiden kuljettaminen lentoteitse
- Uuttomenetelmät
- Näytteiden analysointi



Kiitos!