

**PAH- ja PCB-yhdisteiden määrittäminen rakennusmateriaaleista
– menetelmän optimointi**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

5.7.2020

Riikka Lampola

TIIVISTELMÄ

Tämän Pro Gradu -tutkielman tarkoituksena on optimoida menetelmät polysyklisen aromaattisten hiilivetyjen (PAH) ja polykloorattujen bifenyyliden (PCB) uuttoon rakennusmateriaaleista. Kokeellisessa osassa optimoitiin uuttoa ja kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-MS) tehty analyysi.

Kirjallisessa osassa perehdyttiin tarkemmin PAH- ja PCB-yhdisteisiin rakennusmateriaaleissa. Käytiin läpi niiden terveysvaikutuksia ja käyttöä rakennusmateriaaleissa sekä aiheeseen liittyvää lainsäädäntöä. Yhdisteet uutetaan yleensä orgaaniseen liuottimeen. Tarkasteltiin PAH- ja PCB-yhdisteiden uuttoon soveltuvia menetelmiä ja vertailtu niitä keskenään. Tutkielman kokeellisessa osassa yhdisteiden analysointiin käytettiin GC-MS -menetelmää, joten samaa menetelmää tarkasteltiin myös kirjallisessa osassa. Siinä perehdyttiin GC-laitteiston eri osien toimintaan ja lopuksi käytiin läpi tulosten käsittelyä.

Tutkielman kokeellisessa osassa päästiin lähes kaikkiin asetettuihin tavoitteisiin PAH- ja PCB-menetelmien optimoinnissa.

ESIPUHE

Tutkielma on toteutettu yhteistyössä bestLab Oy:n kanssa. Tutkielma aloitettiin kesäkuussa 2019. Sen kokeellinen osa toteutettiin bestLabin laboratorioissa Vaasassa kesällä 2019 sekä syksyn 2019 ja alkuvuoden 2020 aikana. Lopullisen muotonsa tutkielma sai keväällä 2020. Tutkielman ohjaajina toimivat FT Hannu Pakkanen ja FM Sofia Höglund.

Tutkielman aihe oli rajattu selkeästi jo gradupaikkailmoituksessa eikä se juuri muuttunut tutkielman edetessä. Pieniä muutoksia tuli, kun aiheesta opittiin enemmän. Kirjallinen osa oli helppo rakentaa kokeellisen osan ympärille. Kirjallisuushaku suoritettiin käyttämällä Google Scholar -hakukonetta.

Iso kiitos kuuluu ohjaajalleni Sofia Höglundille, joka on kannustanut minua parempaan suoritukseen, antanut hyviä neuvoja sekä auttanut minua oppimaan valtavasti kuluneen vuoden aikana. Kiitos myös Hannu Pakkaselle hyvistä neuvoista tutkielmani suhteen. Kesäksi 2019 muutin Vaasaan, minulle täysin uuteen kaupunkiin, haluankin kiittää koko bestLabin henkilökuntaa lämpimästä vastaanotosta ja kaikesta avusta mitä olen saanut. Lopuksi kiitokset ystävilleni ja perheelleni tuesta ja murheiden kuuntelemisesta tutkielmani teon aikana.

Lahdessa 5.7.2020

Riikka Lampola

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	i
ESIPUHE	ii
SISÄLLYSLUETTELO.....	iii
KÄYTETYT LYHENTEET JA VIERASPERÄISET SANAT	v
1 Johdanto.....	1
2 PAH-yhdisteet.....	1
3 PCB-yhdisteet	4
4 PAH- ja PCB-yhdisteet rakenteissa	6
4.1 PAH-yhdisteet.....	6
4.2 PCB-yhdisteet	7
4.3 PAH- ja PCB-yhdisteitä sisältävien rakenteiden purku	8
5 Uutto ja uuttotekniikat	9
5.1 Soxhlet-uutto.....	10
5.2 Paineistettu nesteuutto (PLE).....	12
5.3 Ylikriittinen uutto (SFE).....	13
5.4 Mikroaltoaavusteinen uutto (MAE).....	14
5.5 Ultraääniavusteinen uutto (USE).....	15
5.6 QuEChERS -uutto.....	17
5.7 Uuttomenetelmien soveltuvuus rakennusmateriaalien PAH- ja PCB-analyysiin..	18
5.8 Liuottimen valinta	19
6 Näytteen puhdistus	20
6.1 Pakatun ruiskun SPE-menetelmä	21
6.2 Dispersiivinen kiinteäfaasi -uutto	22
7 Kaasukromatografia	23
7.1 Yleiset näkökulmat kaasukromatografiaan.....	23
7.2 Injektiotekniikat	24
7.3 Liikkuva faasi	27
7.4 Kolonni	28
7.5 Lämpötilaohjelmointi.....	31
7.6 Detektointi.....	31
7.7 Kromatogrammi ja tulosten tulkinta.....	35
KOKEELLINEN OSA.....	40
8 Tutkimuksen tavoite.....	40
9 PAH-menetelmä.....	40

10	PCB-menetelmä	40
11	Yhteenveto.....	40
12	Kirjallisuusluettelo	42

KÄYTETYT LYHENTEET JA VIERASPERÄISET SANAT

AHA	Asbesti ja haitta-aine (asbestos and harmful substance)
ASE	Paineistettu nesteutto (accelerated solvent extraction)
CID	Törmäyksen aiheuttama fragmentointi (collision induced dissociation)
CLP	Aineiden ja seosten luokittelun, merkitsemisen ja pakkaamisen asetus (Classification labelling and packaging of substances and mixtures)
DC	Tasavirta (direct current)
dSPE	Dispersiivinen-kiinteäfaasi -uutto (dispersive solid phase extraction)
ETD	Elektroninsiirtoon perustuva fragmentoituminen (electron transfer dissociation)
FINAS	Suomalainen akkreditointipalvelu (Finnish Accreditation Service)
FUSLE	Keskitetty ultraääniavusteinen kiinteän aineen nesteutto (focused ultrasound solid-liquid extraction)
GC	Kaasukromatografi (gas chromatograph)
GC-MS	Kaasukromatografi-massaspektrometri (gas chromatograph mass spectrometer)
GLC	Kaasu-neste kromatografia (gas-liquid chromatography)
GSC	Kaasu-kiinteä kromatografia (gas-solid chromatography)
HEPA	Korkean erotusasteen ilmasuodatin (high efficiency particulate air filter)
K	Retentiotekijä (retention factor)
LOD	Toteamisraja (limit of detection)
LOQ	Määrittäysraja (limit of quantification)
MAE	Mikroaaltoavusteinen uutto (microwave assisted extraction)
MS	Massaspektrometri (mass spectrometer)
MS/MS	Tandem massa spektrometri (tandem mass spectrometer)
MSI	Massaselektiivinen epästabiiliustila (mass selective instability)
NSP	Nanostationäärifaasi (nano stationary phase)
PAH	Polyaromaattinen hiilivety (polyaromatic hydrocarbon)
PAH(16)	USA EPA:n määrittämät 16 ensisijaisesti määritettävää yhdistettä
PCB	Polykloorattu bifenyylä (polychlorinated biphenyl)
PCB(7)	Valtioneuvoston määrittämät 7 mitattavaa PCB -yhdistettä
PFE	Paineistettu nesteutto (pressurized fluid extraction)
PLE	Paineistettu nesteutto (pressurized liquid extraction)

PLOT	Huokoisella kiinteällä kerroksella päällystetty kolonnin sisäpinta (Porous Layer Open Tubular (GC-column))
POP	Pysyvä orgaaninen yhdiste (persistent organic pollutant)
R-arvo	Korrelaatiokerroin (coefficient of correlation)
PSA	Primäärinen-sekundäärinen amiini (primary secondary amine)
PTV	Lämpötilaohjelmoitu höyrystäminen (programmed temperature vaporizer)
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe -uutto
RATU-kortti	Rakennusalan tuotannosuunnittelun yleistiedosto
RF	Radiotaajuus/suurvirta (radio frequency)
RSD	Suhteellinen keskihajonta (relative standard deviation)
SFE	Ylikriittinen nesteuutto (supercritical fluid extraction)
SHWE	Ylikuumennettu vesiuutto (super-heated water extraction)
SIM	Valitun ionin valvonta (selected ion monitor)
SPE	Kiinteäfaasiuutto (solid phase extraction)
UCE	Ultraäänikapillaariefekti (ultrasonic capillary effect)
US EPA	Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto (U.S. Environmental Protection Agency)
USE	Ultraääniavusteinen uutto (ultrasonic extraction)
UV	Ultraviolettisäteily (ultraviolet radiation)
WCOT	Nestemäisellä kerroksella päällystetty kolonnin sisäpinta (wall coated open tubular (GC-column))

1 Johdanto

Asumisterveyteen liittyvät kysymykset ovat mediassa ja yhteiskunnassa jatkuvasti yhä enemmän esillä, kun ihmisten oireilulle pyritään löytämään syitä. Ennen vanhaan ei ollut samanlaista tietämystä rakentamisessa käytettyjen kemikaalien ominaisuuksista, kuin tänä päivänä. Eri materiaalien vaikutuksia terveyteen ei tunnettu, vaan oltiin kiinnostuneita vain niiden teknisten ominaisuuksien soveltuvuudesta rakentamiseen. Tästä hyvä esimerkki on asbestikuidut, joita käytettiin ominaisuuksiensa takia kaiken tyyppisissä rakennusmateriaaleissa erityisesti 60- ja 70-luvuilla, mutta joiden on sittemmin todettu olevan hengenvaarallisia hengitettynä. Vielä asumisterveyttä suurempi haitta ovat terveysvaikutukset rakennusalaalla työskenteleville henkilöille, esimerkiksi purkajille ja saneeraajille. He työskentelevät päivittäin läheisessä kontaktissa vaarallisten rakennusmateriaalien kanssa.

Monet haitallisista aineista ovat myös ympäristömyrkyjä ja aiheuttaisivat kaatopaikoilla ja luonnossa monia ongelmia imeytyessään rakennusjätteestä maaperään. Monet vanhojen rakennusmateriaalien haitalliset yhdisteet ovat luonnossa stabiileja ja jäävät siten kiertämään ekosysteemeihin vaikuttaen siellä esimerkiksi lisääntymiseen ja kuolleisuuteen sekä myös ihmisiin yhdisteiden kertyessä ravintoomme.

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH) ja polyklooratut bifenyylit (PCB) ovat tällaisia haitta-aineita, joita on ennen käytetty rakennusmateriaaleissa. Tässä tutkielmassa käsitellään niiden analysointia. Kirjallisessa osuudessa tarkastellaan ensin yleisesti PAH- ja PCB-yhdisteitä, niiden käyttöä rakennusmateriaaleissa ja niitä koskevaa lainsäädäntöä. Yhdisteitä voidaan uuttaa rakennusmateriaaleista monilla eri menetelmillä, joiden perusteita ja soveltuvuutta PAH- ja PCB-yhdisteiden uuttamiseen käydään läpi. Uutos analysoidaan yleensä jollain kromatografisella menetelmällä, joista tässä tutkielmassa käsitellään kaasukromatografiaa.

2 PAH-yhdisteet

PAH-yhdisteet ovat lipofiilisten yhdisteiden ryhmä, johon kuuluu satoja orgaanisia yhdisteitä. PAH-yhdisteiden on todettu olevan karsinogeenisiä, myrkyllisiä ja mutageenisia. Niitä päätyy ympäristöön sekä luonnon prosesseista, että haitallisina sivutuotteina ihmisen kehittämässä prosesseissa. Ensimmäisistä PAH-yhdisteistä syntyy epätäydellisen palamisen seurauksena sekä pyrolyysissä. Epätäydellistä palamista tapahtuu niin luonnossa esimerkiksi tulivuorissa kuin ihmisen aiheuttamana esimerkiksi käytettäessä fossiilisia polttoaineita. PAH-yhdisteitä

vapautuu ympäristöön muun muassa autojen pakokaasuissa, tupakansavussa ja poltettaessa puuta. Myös eräät kasvit syntetisoivat PAH-yhdisteitä ja niitä syntyy biomateriaalin maatuessa. PAH-yhdisteitä esiintyy ilmassa, vedessä ja maaperästä, miksi niiden sanotaankin olevan kaikkialla läsnä.¹

PAH-yhdisteen rakenteessa on useampi aromaattinen rengas, jotka ovat liittyneet toisiinsa niin, että renkaat jakavat yhteisiä hiiliatomeja. Pienin PAH-yhdiste on kaksi aromaattista rengasta sisältävä naftaleeni. Kaikkien lähteiden mukaan se ei kuitenkaan ole todellinen PAH-yhdiste, koska International Agency for Research on Cancer on määrittänyt yksinkertaisimmiksi PAH-yhdisteiksi kolme renkaiset fenantreenin ja antraseenin.¹

PAH-yhdisteillä on hyvin tunnistettava ominaishaju. Kuivissa olosuhteissa osa PAH-yhdisteistä saattaa kuitenkin haihtua, jolloin esimerkiksi PAH-yhdisteitä sisältävä kivihiilipiki muuttuu hauraaksi ja hajua muuttuu vaikeammin tunnistettavaksi. PAH-yhdisteille ominaisen hajun puuttuminen ei siten välttämättä tarkoita, että materiaali olisi niistä puhdasta.² PAH-yhdisteillä on niille ominainen ultravioletti- (UV) -spektri, joka auttaa paljon niiden tunnistamisessa. Jokaisen isomeerin UV-absorbanssi on erilainen. Lisäksi useat raskaammista PAH-yhdisteistä ovat hyvin lämpöä ja korroosiota kestäviä, mutta valolle herkkiä.¹

U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) on määrittänyt ensisijaisesti priorisoitavat 16 saastuttavaa PAH-yhdistettä. Listan yhdisteet ovat laajalle levinneitä ja myrkyllisiä. Niistä käytetään nimitystä PAH(16). Yleensä PAH-yhdisteitä analysoitaessa analysoidaan näitä 16 yhdistettä. Ne on listattu taulukossa 1.³

Taulukko 1. PAH(16)

PAH-yhdiste	CAS	moolimassa (g/mol)	sulamispiste (°C)	kiehumispiste (°C)
Naftaleeni	91-20-3	128	81	218
Asenaftyleeni	208-96-8	152	92	280
Asenafteeni	83-32-9	154	95	279
Fluoreeni	86-73-7	166	115	295
Fenantreeni	85-01-8	178	101	340
Antraseeni	120-12-7	178	216	342
Fluoranteeni	206-44-0	202	109	375
Pyreeni	129-00-0	202	150	393
Bentso(a)antraseeni	56-55-3	228	161	400
Kryseeni	218-01-9	228	253	448
Bentso(b)fluoranteeni	205-99-2	252	168	481
Bentso(k)fluoranteeni	207-08-9	252	215	480
Bentso(a)pyreeni	50-32-8	252	178	496
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	193-39-5	276	164	536
Dibentso(a,h)antraseeni	53-70-3	278	278	524
Bentso(g,h,i)peryleeni	191-24-2	276	267	545

PAH(16) listauksen tulevaisuudesta on käyty keskustelua viime vuosien aikana. Niin hyödyllinen kuin lista on ollut ja on edelleen, se on 40 vuotta vanha ja siitä puuttuu useita säännöllisesti esiintyviä ja myrkyllisiä PAH-yhdisteitä. Tämä aiheuttaa huolta siitä, saadaanko listan yhdisteitä analysoimalla todellinen kuva näytteen haitallisuudesta vai jääkö jotain tärkeää havaitsematta. Esimerkiksi bentso[c]fluoreenin karsinogeenisyys on 20 kertainen bentso[a]pyreeniin, joka on PAH(16) listan karsinogeenisin.⁴

Normaalin väestön yleisin altistumistapa PAH-yhdisteille on ravinnon kautta sekä tupakansavusta. Työperäinen altistuminen PAH-yhdisteille tapahtuu yleensä hengitysteiden ja ihon välityksellä. Altistumisen jälkeen yhdisteet leviävät nopeasti kaikkialle kehoon altistumistavasta riippumatta.⁵ PAH-yhdisteet sitoutuvat pölyyn ynnä muihin ilman hiukkasiin

ja siten altistuminen voi tapahtua myös hengitysteitse PAH-yhdisteiden haihtumattomuudesta riippumatta.⁶

PAH-yhdisteiden karsinogeenisyyttä on tutkittu eläinkokeilla sekä tarkastelemalla pitkään altistuneiden henkilöiden terveydentilaa. Selvityksissä voidaan nähdä viitteitä siitä, että PAH-yhdisteet altistavat erityisesti keuhko- ja ihosyöville, vaikka sitä ei voidakaan tietojen perusteella vahvistaa, sillä henkilöt ovat voineet altistua myös muille karsinogeenisille aineille.¹ Benzo[a]pyreeniä pidetään haitallisimpana PAH(16)-yhdisteenä myrkyllisyyden ja karsinogeenisten vaikutusten vuoksi. Sitä on tutkittu laajasti muun muassa eläinkokeilla, joissa sen on havaittu olevan PAH-yhdisteistä yleisin syövän aiheuttaja.

PAH-yhdisteet eivät itsessään ole syöpää aiheuttavia. Elimistöön joutuessaan kehon metabolia muuttaa PAH-yhdisteitä vesiliukoisempaan muotoon.⁷ Tämän metabolian seurauksena syntyy epokseja ja radikaalikationeja, joiden kyky muodostaa kovalenttisia sidoksia DNA- ja RNA-molekyylin sekä proteiinien kanssa aiheuttaa PAH-yhdisteiden karsinogeeniset vaikutukset.⁸

Yleisesti PAH-yhdisteiden ei ole todettu aiheuttavan akuutteja terveyshaittoja ihmisille. Naftaleeni on PAH(16) yhdisteistä ainoa, jonka tiedetään varmasti aiheuttavan akuutteja terveyshaittoja. Nieltynä se aiheuttaa verisolujen hajoamista ja tappava annos aikuiselle vaihtelee 5 ja 15 g välillä.⁷ Muiden PAH-yhdisteiden akuuteista terveysvaikutuksista ei voida sanoa varmasti, sillä usein muut aineet, jotka esiintyvät PAH-yhdisteiden kanssa aiheuttavat oireita. Niiden kuitenkin ajatellaan aiheuttavan esimerkiksi ihoärsytystä. Pidempiaikaisessa altistuksessa PAH-yhdisteet voivat aiheuttaa monia terveysongelmia esimerkiksi kaihia ja munuaisten sekä maksan vaurioita.¹

PAH-yhdisteitä on käytetty rakennusmateriaalien lisäksi useissa eri sovelluksissa. Niistä tehdään välittäjäaineita esimerkiksi maatalous- ja lääketieteellisuuden tuotteisiin. PAH-yhdisteitä löytyy myös pigmenteistä, väriaineista ja voiteluaineista.³ PAH-yhdisteitä tutkitaan paljon ruuasta, koska valmistusvaiheessa niitä saattaa päätyä lopulliseen tuotteeseen esimerkiksi loimuloheen.

3 PCB-yhdisteet

PCB-yhdisteet ovat ihmisen tekemiä hiilivetyjä eli niitä ei synny luonnollisesti. Tähän ryhmään kuuluvat hiilivedyt ovat ympäristömyrkköjä. Ne ovat pysyviä ja niiden sanotaan olevan kaikkialla läsnä, koska niitä löytyy sekä vedestä, ilmasta, että maaperästä. PCB-yhdisteet

kulkeutuvat pitkälle ja niitä onkin löydetty esimerkiksi lumesta paikoissa, joiden läheisyydessä ei ole PCB:llä saastuneita alueita.⁹

PCB-yhdisteet ovat hajuttomia ja mauttomia. Niiden väri ja koostumus vaihtelevat yhdisteseoksen mukaan vaaleasta öljystä mustaan vahamaiseen kiinteään aineeseen. PCB-yhdisteet valmistetaan lähes poikkeuksetta seoksina. Bifenyyleihin lisätään klooria progressiivisesti, kunnes kloorille saavutetaan haluttu massaprosentti. Käytännössä kaikkia kongeneereja, eli yksittäisiä PCB-yhdisteitä muodostuu valmistusprosessissa.⁹

Yleensä tutkitaan valtioneuvoston asetuksessa 403/2009¹⁰ määrätyn seitsemän PCB kongeneerin pitoisuuksia. Yhdisteet on esitetty taulukossa 2. Näiden 7 yhdisteen oletetaan edustavan 13-30 % kaikista näytteen PCB-yhdisteistä, joten PCB(7) -arvo kerrotaan viidellä, jotta saadaan PCB-yhdisteiden todellinen pitoisuus.¹¹

Taulukko 2. PCB[7] -ryhmä ja yhdisteiden ominaisuudet

PCB-yhdisteet	Yhdistenumero	CAS	moolimassa (g/mol)	kiehumispiste (°C)
2,4,4'-triklooribifenyyl	PCB-28	7012-37-5	257	334
2,2',5,5'-tetraklooribifenyyl	PCB-52	35693-99-3	292	375
2,2',4,5,5'-pentaklooribifenyyl	PCB-101	37680-73-2	326	412
2,3',4,4',5-pentaklooribifenyyl	PCB-118	31508-00-6	326	412
2,2',3,4,4',5'-hksaklooribifenyyl	PCB-138	35065-28-2	361	447
2,2',4,4',5,5'-heksaklooribifenyyl	PCB-153	35065-27-1	361	447
2,2',3,4,4',5,5'-heptaklooribifenyyl	PCB-180	35065-29-3	395	479

PCB-yhdisteet ovat kemiallisesti stabiileja eivätkä ne syty helposti. Niillä on korkea kiehumispiste ja ne ovat hyviä sähköneristeitä. Näiden ominaisuuksiensa vuoksi niitä on käytetty paljon rakentamisen lisäksi esimerkiksi hydraulikkaöljyissä, lämmönjohtimissa ja jäljentävässä paperissa sekä monissa muissa sovelluksissa. PCB-yhdisteiden käyttö ja valmistus on kielletty kokonaan Euroopassa vuonna 1987 haittavaikutusten takia.⁹

PCB-yhdisteet hajoavat luonnossa erittäin hitaasti, jos ollenkaan ja ne jäävät kiertämään ilman, veden ja maaperän välille. PCB-yhdisteet kertyvät kasveihin, kaloihin ja muihin pieniin organismeihin ja päätyvät sitä kautta ihmisen elimistöön ja kertyvät ravintoketjujen yläpäähän. Eniten niitä kerääntyy vesistöjen ravintoketjujen huipulle. Esimerkiksi koillis-Atlantin miekkavalaspopulaatioissa on havaittu korkeita PCB -pitoisuuksia ja oireena niihin viittaavaa lisääntymiskyvyn heikkenemistä.¹²

On hyvin todennäköistä, että PCB-yhdisteet aiheuttavat syöpää ihmisille. Ihmiset altistuvat PCB-yhdisteille ihokontaktissa, hengitysteiden sekä vatsalaukun kautta. Eniten altistusta tapahtuu ravinnon, erityisesti kalojen syömisen takia.⁹ PCB-yhdisteille altistuneiden ihmisten terveydentilaa on seurattu, jolloin on havaittu PCB-yhdisteille ominaisille karsinogeneille altistumisen merkkejä. Tutkimuksesta ei voida kuitenkaan saada varmoja tuloksia, sillä ihmiset altistuvat elämänsä aikana monille eri karsinogeneille esimerkiksi tupakansavulle. PCB-yhdisteet voivat aiheuttaa monia muita terveysongelmia. Ne voivat vaikuttaa immuunijärjestelmään, lisääntymiskykyyn ja hermoston kehitykseen. Selviä yhteyksiä työperäisen altistumisen ja epänormaalin maksatoiminnan sekä klooriaknen välillä on havaittu.¹³ Kaikkia haittavaikutuksia ei tunneta, koska ne voivat esiintyä ristiin muiden haitta-aineiden vaikutusten kanssa. PCB-yhdisteiden akuutin toksisuuden on todettu olevan vähäistä.¹⁴

4 PAH- ja PCB-yhdisteet rakenteissa

PAH- ja PCB-yhdisteitä on käytetty monenlaisissa rakennusmateriaaleissa siihen asti, kunnes niiden käyttäminen kiellettiin. Molempien kieltämispäätösten taustalla olivat yhdisteiden haitalliset terveysvaikutukset sekä niiden ympäristövaikutukset. Seuraavissa kappaleissa käsitellään tarkemmin PAH- ja PCB-yhdisteitä sisältäviä rakennusmateriaaleja sekä niitä sisältävien rakenteiden purkamista.

4.1 PAH-yhdisteet

Kreosootti on kivihiilitervan tislaustuote, jota kutsutaan myös kivihiilipieksi. Se on tummaa ja sitkeää. Kreosootti sisältää satoja epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä esimerkiksi PAH-yhdisteitä. Iso osa kreosootin yhdisteistä on vaarallisia tai myrkyllisiä. Kivihiilipikeä on käytetty rakentamisessa 1870-1990 luvuilla. Kreosootin käyttäminen on nykyään sallittua ainoastaan pysyvästi maaperään kosketuksissa olevissa avojohtorakennelmissa. Kreosoottia on käytetty pääasiassa rakennusten kosteuden ja veden eristeenä sekä suojaamaan puuta ja muita sillä kyllästettyjä materiaaleja mikrobeilta.²

Kivihiilipikeä on käytetty vanhojen rakennusten kosteuden ja veden eristeenä vuosien 1890-1950 välisenä aikana. Sitä löytyy usein kellarikerroksen lattiarakenteista ja maanvastaisista

seinistä esimerkiksi pikisivelynä. Seinissä sitä on käytetty myös kapillaarikatkona. Näiden lisäksi kivihiilipikeä löytyy muun muassa välipohjista ja uima-altaiden rakenteista. Lisäksi kreosoottiöljyä on käytetty bitumikatteissa, sähkökaapelieristeissä, erilaisten paperien, huopien, pahvien, lankojen ja kankaiden kyllästämässä, valuasfaltissa ja puun kyllästämässä. Sitä saattaa löytyä myös peltien pinnoitukseen käytetyistä maaleista sekä liimoista ja emulsioista.²

Kattohuopateollisuus alkoi Suomessa 1870-luvulla ja se kasvoi merkittävästi 1900-luvun alussa. Kreosoottipitoisen kattohuovan käytöstä luovuttiin vähitellen, jolloin siirryttiin käyttämään turvallisempaa tislattua bitumia, joka ei sisällä PAH-yhdisteitä. Kivihiilipiellä käsiteltyä paperia kutsutaan tervapaperiksi. Sitä on käytetty kosteus- ja höyrysulkuina ulkoseinissä ja ala-, ylä- ja välipohjassa.²

Peltikatoissa kivihiilitervapinnoitetta käytettiin helpon levittyvyyden sekä huokean hinnan takia 1800-luvun loppupuolelta 1950-luvulle, jolloin alkylidimaalit syrjäyttivät ne.²

Puuta on kyllästetty kreosootilla, koska se suojaa puuta mikrobeilta, jolloin sen käyttöaika moninkertaistuu. Kreosootilla kyllästettyä puuta saa edelleen käyttää, mutta vain aiemmin mainituissa avojohtorakennelmissa. Niitä saavat käsitellä vain ammattilaiset, eikä käytöstä poistettua kreosootilla kyllästettyä puuta saa luovuttaa kuluttajille.^{15,16} Aiemmin kreosootikyllästettyä puuta on käytetty esimerkiksi aidan tolpissa. Nykypäivänä puun kyllästämiseen käytetyn kreosootin naftaleenin ja benzo[a]pyreenin pitoisuuksia on pyritty minimoimaan niiden haitallisuuden takia. Pääkomponentteina kreosootissa on nykyään keskihaihtuvia PAH-yhdisteitä esimerkiksi fenantreenia.⁶

4.2 PCB-yhdisteet

PCB-yhdisteitä on käytetty rakennusmateriaaleissa monien eri ominaisuuksien takia. Niitä on käytetty saumausmassojen ja tiivistyskittien pehmitysaineina, massalattioissa sekä maalien pehmittiminä, tartunnan ja lämmönvaihtelun sietokyvyn parantamisessa sekä palonestoaineina.² PCB-yhdisteitä on orgaanisia pehmittimiä sisältävissä maaleissa sekä yksikomponenttisissä silikaatti- ja sementtimaaleissa. Esimerkkejä PCB-yhdisteitä sisältävistä maaleista ovat kloorikautsu- ja vinyylimaalit. Niistä ensimmäistä on käytetty erityisesti betoni- ja muurauspinnoilla, koska maalilla on PCB-yhdisteiden ansiosta hyvä iskun- ja kulutuksen

kestävyys.¹⁷ Myös maalien pigmenteissä saattaa olla PCB-yhdisteitä, koska niitä syntyy valmistuksen sivutuotteena.¹⁸

PCB-yhdisteitä on käytetty pehmittiminä 1960- ja 70-luvun kaksikomponenttimassoissa, joiden sideaineena on polysulfidikumi. Saumamassoissa PCB-yhdisteitä voi olla jopa 10-20 m-%.¹⁴ Ulkomailla saumamassoista on löydetty myös huomattavasti korkeampia PCB-pitoisuuksia, Saksassa jopa 50 m-%.¹⁹ Suomessa vanhoissa ja päälle saumatuissa saumamassoissa on keskiarvoisesti ollut 24 000 – 25 000 mg/kg PCB-yhdisteitä. Niistä kuitenkin suurin osa on vaarattomampina pidettyjä yhdisteitä.¹⁴ PCB-pitoisia massoja on käytetty elementtien saumojen lisäksi myös katto- ja ikkunapeltien ja ikkunan vesilistojen alla sekä lämpölasien tiivistyksissä.

Massalattioissa PCB-yhdisteet ovat harvinaisempia, mutta esimerkiksi Ruotsissa niistä on löydetty jopa 20 m-% PCB-yhdisteitä. Kyseisiä lattioita on käytetty muun muassa suurkeittiöissä ja tehtaissa sekä joskus myös parvekkeissa.²⁰ Betoniin PCB-yhdisteitä on siirtynyt valimon muoteissa käytetyistä jäteöljyistä.¹⁴

PCB-yhdisteet kiellettiin kokonaan vuonna 1989, mutta jo ennen sitä niiden käyttöä rajoitettiin vapaaehtoisin sopimuksin. 1972 tehdyn selvityksen²¹ perusteella kondensaattorit ja muuntajat olivat enää ainoita PCB-yhdisteiden käyttökohteita suomalaisessa teollisuudessa.

4.3 PAH- ja PCB-yhdisteitä sisältävien rakenteiden purku

Ennen purkamista purkukohteeseen on tehtävä asbesti- ja haitta-ainekartoitus eli AHA-kartoitus. Kartoituksessa selvitetään PAH- ja PCB-yhdisteiden lisäksi myös esimerkiksi asbestia ja raskasmetalleja sisältävät materiaalit. Kartoitusraportin pohjalta on laadittava turvallisuusasiakirja sekä korjaussuunnitelma. Näiden kolmen pohjalta laaditaan purkusuunnitelma, jossa tulee esille työturvallisuus ja ympäröivien alueiden säilyttäminen turvallisina. PAH-yhdisteitä sisältävien rakenteiden purkamisessa käytetään yleensä osastointimenetelmää, jossa työtila eristetään ympäröivästä tilasta ilmanvaihdollisesti ja alipaineistetaan poistamalla ilmaa korkean erotusasteen ilmasuodattimen eli HEPA-suodattimen kautta. PAH-yhdistepitoisia rakenteita purettaessa on käytettävä hengityssuojainta ja asianmukaisia suojavaatteita, koska PAH-yhdisteet imeytyvät ihon läpi ja kulkeutuvat hengitysteiden kautta elimistöön.²²

Jos kaikki pikihiilipiki halutaan poistaa, on koko rakenne purettava. Tämä tarkoittaa sitä, että esimerkiksi rakennushistoriallisesti arvokkaissa rakenteissa (ja siten purkukiellossa olevissa) on kunnostuksen jälkeenkin havaittavissa PAH-yhdisteitä. Lisäksi PAH-yhdisteitä on voinut imeytyä esimerkiksi ympäröiviin kantaviin rakenteisiin, joita ei voida purkaa koko taloa purkamatta.²

Myös PCB-pitoisia materiaaleja purettaessa voidaan käyttää apuna osastointimenetelmää. Saumamassoja käytetään kuitenkin myös elementtitalojen ulkoseinissä, jolloin työturvallisuudesta tulee huolehtia muilla tavoin. Purkamisessa tulee ottaa huomioon, että PCB-yhdisteet imeytyvät hyvin huokoisiin materiaaleihin. Siksi ne voivat saastuttaa myös ympäröivät alun perin puhtaat rakenteet, kuten esimerkiksi seinäelementit.²³

Jätteen käsittelyssä on seurattava viranomaisten ohjeita. Kun PAH- tai PCB-yhdisteiden pitoisuus jätteessä ylittää vaarallisen aineen raja-arvon, on jäte toimitettava ongelmajätelaitokselle. Esimerkiksi asbestia sisältävä purkujäte ei ole ongelmajätettä, vaan se voidaan toimittaa kaatopaikalle. Sen vuoksi pelkän asbestin kartoittaminen ei riitä oikean jätteenkäsittelytavan selvittämiseksi. Lisäksi asbestin purkutöissä käytettävät suojaimet eivät suojaa ilmaan haihtuneilta PAH-yhdisteilta.²⁴

5 Uutto ja uuttotekniikat

PAH- ja PCB-yhdisteet ovat sitoutuneet näyttemateriaaliin. Jotta yhdisteiden pitoisuudet voidaan selvittää, on yhdisteet ensin siirrettävä helpommin analysoitavaan nestemäiseen matriisiin. Liuottamisen apuna on käytettävä erilaisia uuttomenetelmiä, koska PAH- ja PCB-yhdisteet liukenevat erittäin hitaasti ilman avustavia menetelmiä. Liuottimena käytetään jotain orgaanista liuotinta. Myös veden ja hiilidioksidin käyttäminen liuottimena on tutkittu. PAH-yhdisteiden liuottamiseen soveltuvat esimerkiksi 1:1 asetoni/n-heksaani sekä heksaanin tyyppiset liuottimet, joiden kiehumispiste on 30-68 °C²⁵ ja PCB-yhdisteiden liuottamiseen heksaanin tyyppiset liuottimet, joiden kiehumispiste on 36-98 °C²⁶.

PAH- ja PCB-yhdisteiden uuttamiseen on käytetty monia erilaisia menetelmiä. Vanhoja menetelmiä kehitetään koko ajan ja fuusiomenetelmiä sekä täysin uusia menetelmiä tutkitaan. Perinteisten menetelmien suurimmat ongelmat näytteiden uuttamisessa liittyvät niissä käytettäviin liuottimiin ja ajan käyttöön. Erityisesti kaupallisiin tarkoituksiin kehitettyjen menetelmien on suotavaa olla nopeita. Myös näytteiden kontaminaatio ja analytytien

katoamiseen liittyvät kysymykset muodostavat ongelmia. Ideaalisesti näytteen esikäsittely ja uutto tulisi olla nopeaa, tarkkaa ja täsmällistä sekä kemian vihreiden periaatteiden mukaista.

Tässä luvussa keskitytään kiinteiden PAH- ja PCB-näytteiden uuttamiseen käytettyihin menetelmiin. Menetelmät voidaan jakaa perinteisiin ja moderneihin, joiden suurin ero on siinä, että modernit menetelmät tarjoavat mahdollisuuden liuottimen kiehumispistettä korkeampiin lämpötiloihin. Modernit menetelmät myös pyrkivät mukailemaan vihreän kemian periaatteita perinteisiä menetelmiä tehokkaammin. Perinteisistä menetelmistä tarkemmin käsitellään Soxhlet -uuttoa ja moderneista menetelmistä paineistettua nesteuuttoa (PLE) ja ylikriittistä nesteuuttoa (SFE). Näiden lisäksi käsitellään mikroääniavusteista uuttoa (MAE) ja ultraääniavusteista uuttoa (USE) sekä QuEChERS-uuttoa. Lopuksi näitä menetelmiä vertaillaan keskenään ja pohditaan niiden soveltuvuutta PAH- ja PCB-yhdisteiden uuttoon rakennusmateriaaleista.

5.1 Soxhlet-uutto

Soxhlet-uutto on vuonna 1879 kehitetty uuttomenetelmä. Menetelmää on käytetty erityisesti huonosti liukenevien yhdisteiden liuottamiseen. Uutto suoritetaan refluksointilaitteistoa muistuttavalla laitteistolla. Näyte laitetaan suodatinpaperista tai muusta huokoisesta materiaalista valmistettuun uuttosukkaan. Pyörökolvissa olevaa liuotinta refluksoidaan. Tiivistyessään jäädyttimessä liuotin kulkeutuu uuttosukkaan. Kun uuttosukka on täynnä, pidike imetään tyhjäksi ja liuotin palautuu takaisin kolviin. Analyytit ovat uuttosukassa siirtyneet näytteestä liuottimeen ja kulkeutuvat sen mukana kolviin. Tätä sykliä toistetaan niin monta kertaa, kunnes uutto on valmis.²⁷

Tavanomainen Soxhlet-uutto on hyvin vakiintunut ja paljon käytetty menetelmä PAH- ja PCB-yhdisteiden uuttoon. Se ei kuitenkaan ole kaupallisiin tarkoituksiin kovin käytännöllinen menetelmä, koska se on hidas, uutto voi kestää jopa 24 tuntia.²⁸ Uutossa käytetään suuria määriä liuotinta, josta iso osa menee jätteeksi, joka on kallista hävittää ja voi aiheuttaa haittaa ympäristölle. Koska uutto tapahtuu korkeassa lämpötilassa useiden tuntien ajan, on vaarana, että yhdisteet hajoavat lämmön seurauksena. Soxhlet-uuttoa ei voida pitää 12 vihreän kemian periaatteen²⁹ mukaisena, esitettyjen haittapuolten takia. Soxhlet-menetelmää onkin kehitetty eteenpäin näiden ongelmien ratkaisemiseksi.

Soxhlet-uutolla on hyviä puolia ainoastaan vertailussa vielä perinteisempään uuttoon, ravisteluun. Soxhlet-uutossa höyrystyvä liuotin on aina puhdasta, jolloin sen saturoitumisesta ei ole pelkoa kuten ravisteltaessa. Jos liuotin saturoituisi, vaikuttaisi se merkittävästi PAH-yhdisteiden saantoon.

Automaattinen Soxhlet –menetelmä

Alkuperäinen Soxhlet-menetelmä on automatisoitu, jotta siihen liittyvät ongelmat voitaisiin ratkaista. Jokaisella laitevalmistajalla on oma lähestymistapansa ja uuttoprosessinsa, mutta yhdistävänä tekijänä on Randall-menetelmä. Menetelmän kehitti Edward L. Randall vuonna 1974, tarkoituksenaan lyhentää uuttoaikaa.³⁰ Tavoitteessa onnistuttiin ja uuttoaika saatiin lyhennettyä muutamaan tuntiin.

Merkittävin ero perinteisen Soxhlet-uuton ja Randall-menetelmän välillä on näytteen kontakti kuuman liuottimen kanssa. Näyte punnitaan huokoiseen uuttosukkaan, joka upotetaan kiehuvaan liuottimeen. Kuumauutossa kiinteän ja orgaanisen faasin välille syntyy kemiallinen tasapaino eli niiden välinen pitoisuuksien suhde tasaantuu eikä enää muutu. Uuttuminen ei lopu, mutta samalla liuottimesta tapahtuu takaisin uuttumista. Siksi automatisoiduissa Soxhlet-uuttolaitteissa näytettä huuhdellaan kuumauuton jälkeen puhtaalla liuottimella. Huuhteluvaiheella pyritään maksimoimaan saanto.³⁰ Uutto on nopeampi, koska yhdisteet liukenevat nopeammin kuumaan kuin huoneenlämpöiseen liuottimeen. Kolmas vaihe kuumauuton ja huuhtelun jälkeen on haihdutus, jossa liuotinta kerätään talteen sen höyrystyessä ja uutosaika konsentroiduu.³⁰

Yksi Randall-menetelmän mielenkiintoisimpia puolia on liuottimen mahdollinen uudelleenkäyttö.³¹ Saattaisi olla mahdollista käyttää liuotinta uudelleen ja samalla ratkaista myös toinen perinteisen Soxhlet-uuton suurimmista haittapuolista, jäteliuottimen suuri määrä. Neljäs ja viimeinen vaihe on, kun uuttoaika poistetaan lämmönlähteestä ja liuottimen annetaan haihtua sen jäähtyessä. Automatisoiduilla menetelmillä neljännen vaiheen riskit, liiallinen lämmitys, kuivaksi kiehuminen tai analyttien hapettumien, minimoidaan. Uuton automatisointi parantaa sen tarkkuutta ja pienentää suhteellista keskihajontaa (RSD).³²

Automaattisia Soxhlet-uuttolaitteita valmistavat muun muassa tanskalainen FOSS-Tecator, saksalainen C. Gerhardt Analytical Systems ja sveitsiläinen Buchi Laboritechnik. Jokaisella valmistajalla on laitteissaan omat ominaisuutensa, mutta kaikki ovat täysin automatisoituja ja niissä on useita turvallisuusominaisuuksia. Buchin UniversalExtractor E-800 -laitteessa on

neljä eri asetusta, perinteinen soxhlet, lämmin soxhlet, kuumauutto eli randall ja jatkuva uutto. Inertillä kaasulla varmistetaan, etteivät analyytit hapetu kuivauksen aikana. Gerhardtin Soxhtherm laitteistoa on tarjolla usealla eri paikkamäärällä ja sen monitorilla voi kontrolloida yhtä aikaa neljää eri laitteistoa. Siinä on useita turvallisuusominaisuuksia, esimerkiksi automatisoidut käynnistys ja lopetus sekä lämpötilan ylitys -pysäytys. Laitteisto käyttää liuottimen kontrollointiin paineilmaa. FOSS tarjoaa laitteistoja monen eri tason automatisoinnilla. Täysin automatisoidussa laitteistossa turvaominaisuuksina on muun muassa suljettu liuottimen lisäys, vesijäähdytyksen kontrollointi ja automaattinen pysäytys/ohjelman lopetus.²⁷

5.2 Paineistettu nesteuutto (PLE)

PLE tunnettiin ennen nimellä accelerated solvent extraction (ASE), kunnes yhdysvaltalainen yritys Dionex Corporation nimesi uuttolaitteensa samalla nimellä. ASE on nyt tavaramerkki, joten tekniikka piti nimetä uudelleen. Tässä pro gradu -tutkielmassa käytetään nimitystä PLE, jota käytetään yleisesti artikkeleissa. US EPA käyttää nimitystä pressurized fluid extraction (PFE), jota myös esiintyy julkaisuissa.

Ensimmäiset julkaisut tästä uuttotekniikasta ovat vuodelta 1996. Sen kehitti yhdysvaltalainen tutkimusryhmä, joka havaitsi heti, että menetelmä sopii PAH- ja PCB-yhdisteiden kvantitatiiviseen analyysiin. Lisäksi menetelmä on nopea ja säästää liuotinta. Lämmölle herkkien yhdisteiden ei havaittu hajoavan, joka on yksi perinteisempien menetelmien ongelmista.³³ PLE perustuu kiehumispisteen nostamiseen paineen avulla. Kun painetta nostetaan, kiehumispiste nousee kriittiseen pisteeseen asti, missä faasiraja nesteen ja kaasun välillä katoaa. Korkea lämpötila nopeuttaa uuttoa ja parantaa liuottimen liuotustehokkuutta. Paine estää liuottimen kiehumisen, mikä edesauttaa liuottimen tunkeutumista näytteeseen yhdessä liuottimen pintajännityksen ja viskositeetin kanssa.³⁴

Jos näytteessä on vettä, heikentää se merkittävästi menetelmän tehokkuutta ja lopullista saantoa, koska vesi poolisena materiaalina osittain estää poolittoman orgaanisen liuottimen pääsyn kosketuksiin näytteen kanssa.

PLE:tä pidetään vihreämpänä menetelmänä kuin muita uuttomenetelmiä, koska se on nopeampi kuin muut menetelmät, esimerkiksi perinteisesti käytetty Soxhlet-uutto. Käytettävän liuottimen määrä on myös pieni, jolloin haitallisen jätteen määrä vähenee. Usein myös uuton saanto on

parempi vertailtaessa PLE:tä ja muita uuttomenetelmiä. Veden käyttäminen liuottimena orgaanisen liuottimen sijaan lisää menetelmän ympäristöystävällisyyttä entisestään. Kun veden lämpötilaa nostetaan, sen poolisuus vähenee ja 100-374 asteisena se alkaa käyttäytyä kuin keskipoolinen tai pooliton liuotin. Käytettäessä vettä liuottimena, menetelmää kutsutaan ylikuumennetuksi vesiuutoksi (Super-Heated Water Extraction, SHWE). SHWE:tä voidaan soveltaa sekä PAH- että PCB-yhdisteiden uuttoon.³⁵

PLE-menetelmästä on kaksi eri versiota, staattinen ja dynaaminen. Staattisessa versiossa tietty määrä liuotinta suljetaan uuttosoluun yhdessä näytteen kanssa. Uuttoa jatketaan yleensä noin 5-20 minuuttia kunnes kemiallinen tasapaino on saavutettu. Solu tyhjenetään keräysastiaan ja huuhdellaan nopeasti puhtaalla liuottimella ja inertillä kaasulla. Staattisen menetelmän huono puoli on, että se voi johtaa epätäydelliseen uuttoon jos liuotinta ei ole riittävästi, jolloin liuotin saturoituu. Tämä ongelma voidaan ratkaista käyttämällä dynaamista versiota. Siinä uuttosolun läpi ohjataan lämmintä ja paineistettua liuotinta, jolloin näyte on jatkuvasti kosketuksissa tuoreen liuottimen kanssa. Sen ansiosta uuttaminen voi nopeutua. Dynaamisella metodilla vältetään liuottimen saturoituminen sekä kemiallisen tasapainon syntyminen, jolloin uutto on täydellisempi. Dynaaminen uutto ei kuitenkaan sovi esimerkiksi hivenainemäärityksiin, koska uutos on staattista laimeampi. Liuotinta myös käytetään enemmän, mikä tekee menetelmästä kemikaalikulutuksen kannalta epäedullisen. Käytännössä paras ratkaisu on tehdä staattisesta ja dynaamisesta menetelmästä yhdistelmä. On todistettu, että jos ennen dynaamista vaihetta suoritetaan staattinen vaihe, kokonaisanalyysiäikää saadaan entisestään lyhennettyä.³⁴

5.3 Ylikriittinen uutto (SFE)

Aineen eri olomuodot, eli faasit esitetään usein paineen ja lämpötilan välille muodostetulla faasidiagrammilla. Diagrammi on ominainen jokaiselle aineelle. Kun painetta ja lämpötilaa nostetaan, saavutetaan lopulta kriittinen piste. Se on piste faasidiagrammilla, jossa faasiraja nesteen ja kaasun välillä katoaa. Sen jälkeen muodostuvaa nesteen ja kaasun välimuotoa olevaa olomuotoa kutsutaan ylikriittiseksi aineeksi. Ylikriittisellä aineella on monia sille ominaisia ominaisuuksia, jotka tekevät siitä mielenkiintoisen tutkimuskohteen erilaisissa uutoissa.

SFE on menetelmä, joka hyödyntää aineiden ylikriittisiä olomuotoja uuttamisessa. Sitä sovellettiin pysyvien orgaanisten yhdisteiden (POP) analyysiin ensimmäisen kerran vuonna 1986.³⁶ Hyvä ylikriittinen liuotin ei kykene vain liuottamaan haluttuja analyyttejä puhtaina, vaan liuottimen on myös kyettävä vaikuttamaan näytteen matriisiin, jotta halutut analyytit

pystyvät siirtymään liuottimeen. SFE on PAH- ja PCB-yhdisteille jopa hieman selektiivinen menetelmä, toisin kuin perinteisemmät menetelmät kuten Soxhlet-uutto.³⁷ Yleisin käytetty liuotin on hiilidioksidi, koska se on halpaa, ei myrkyllistä eikä se ole syttyvää. Sillä ei siten ole mitään orgaanisten liuottimien tyypillisistä haittapuolista. Lisäksi sen kriittiset ominaisuudet ovat matalat ($T=32$ c ja $P = 72$ atm).³⁷

Näyte suljetaan kammioon yhdessä hiilidioksidin kanssa, jonka jälkeen kammio paineistetaan. Menetelmä ei tarvitse korkeaa lämpötilaa vaan ylikriittinen neste saavutetaan nostamalla paine korkeaksi.³⁷

Yleensä PAH- ja PCB-yhdisteiden uuttamiseen ylikriittisellä hiilidioksidilla käytetään matalia lämpötiloja esimerkiksi 50 °C ja korkeaa painetta esimerkiksi 400 atm, koska liuottimelle halutaan mahdollisimman korkea tiheys. On havaittu, että lämpötilan ja paineen nostamisella esimerkiksi 200 asteeseen ja 650 atm saavutetaan samoja tai jopa parempia tuloksia kuin käyttämällä hiilidioksidia haitallisempia liuottimia kuten CHCl_3 ja N_2O . Näin ollen olosuhteiden optimointi kannattaisi ensin tehdä, jos havaitaan ettei saanto hiilidioksidilla ensin ole riittävä.³⁷

Toinen mahdollisuus saannon parantamiseen SFE-uutossa on modifoida CO_2 jollain toisella aineella. Metanolin käyttöä on tutkittu paljon ja sen onkin havaittu parantavan sekä PAH- että PCB -yhdisteiden saantoa huomattavasti.³⁸ Modifointia tarvitaan, koska ylikriittisellä CO_2 on rajoitettu liuotinvahvuus. Modifikaattorin lisäystapa vaikuttaa siihen, mihin se vaikuttaa. Se voi vaikuttaa joko analyyttien liukoisuuteen tai niiden vuorovaikutukseen näytematriisin kanssa. Jos halutaan vaikuttaa pääasiassa liukoisuuteen, modifikaattori lisätään yhdessä liuottimen kanssa. Jos taas halutaan vaikuttaa analyyttien vuorovaikutukseen matriisin kanssa, sekoitetaan se näytteen kanssa samalla kun näyte siirretään uuttokammioon.³⁸

5.4 Mikroaaltoavusteinen uutto (MAE)

Mikroaallot ovat ionisoimatonta säteilyä, joka on taajuudeltaan $300\text{--}300\,000$ MHz. Mikroaallot tunkeutuvat materiaaleihin ja vaikuttavat suoraan molekyyliin. Mikroaaltojen vaikutuksesta polaariset molekyylit yrittävät järjestäytyä sähkökentän mukaisesti. Tämä aiheuttaa värähtelyä, jonka myötä lämpöenergiaa muodostuu nopeasti. Mikroaallot aiheuttavat myös elektroforeettista liikehdintää eli esimerkiksi ionien liikettä näytteessä. Tämäkin liikehdintä

aiheuttaa lämmön nopeaa nousua. Mikroaaltojen vaikutuksesta vain materiaalit, joilla on pysyviä dipoleja, lämpenevät.³⁹

Ensimmäistä kertaa mikroaaltoenergiaa kokeiltiin näytteen hajotukseen jo vuonna 1970.⁴⁰ Orgaanisten yhdisteiden uutsovellus mikroaaltojen avulla esiteltiin vuonna 1986.⁴¹ MAE on helposti automatisoitava menetelmä, jonka parametrit on helppo optimoida käyttötarkoituksen mukaan. Menetelmällä voidaan uuttaa monia näytteitä samanaikaisesti, näytemäärä voi olla jopa 40 kappaletta.⁴² Muita MAE:n hyviä puolia ovat muun muassa korkea tehokkuus ja pieni liuottimen kulutus.

Mikroaallot eivät vaikuta samalla tavoin kaasuihin tehden siitä turvallisemman menetelmän paineen pysyessä matalana avoimessa systeemissä. Avoin systeemi suoritetaan normaalissa ilmanpaineessa. Nykyään kuitenkin käytetään enemmän suljettua systeemiä. Sitä käytettäessä lämmöstä johtuva höyrystyminen nostaa painetta ja aiheuttaa siten räjähdysvaaran. Nykyaikaisissa kaupallisissa laitteissa on kuitenkin useita turvaominaisuuksia, jotka poistavat tämän riskin. Suljetussa systeemissä saantoon vaikuttavat sekä lämpötila että paine. Menetelmällä saavutettu paine riippuu lämpötilasta, liuottimen laadusta ja määrästä sekä näytteestä ja sen partikkelikoosta.³⁹ Paineistettua systeemiä käytettäessä paine ja lämpötila yhdessä auttavat saavuttamaan korkeamman saantoprosentin nopeammin kuin atmosfäärisessä uutossa.

MAE:n suurin etu verrattuna tavanomaisiin uutomenetelmiin on analyysin nopeus. Perinteisimmät menetelmät vaativat useita tunteja aikaa, kun MAE-tekniikalla uuttoa mitataan minuuteissa. Sitä pidetään ympäristöystävällisenä menetelmänä, koska se täyttää monia kahdestatoista vihreän kemian periaatteesta. Aiemmin mainitun lyhyen analyysiajan lisäksi MAE käyttää vähemmän liuotinta ja jätettä muodostuu vähemmän, menetelmä on taloudellinen menettämättä tehokkuutta, se on turvallisempi kuin perinteiset menetelmät eikä analyyttejä menetetä samassa suhteessa kuin muita menetelmiä käytettäessä. MAE on mahdollista liittää online-tekniikkana osaksi muita esikäsitteilyn tai analyysin vaiheita.

5.5 Ultraääniavusteinen uutto (USE)

Ultraääni on ääniaaltoja sellaisella taajuudella, jota ihminen ei enää kuule. Ultraääniksi kutsutaan värähtelyä, jos sen taajuus on yli 20 kHz. Virallista ylärajaa taajuudelle ei ole, mutta

ultraäänien taajuus voi olla jopa useita gigahertsejä. Ultraääntä käytetään monissa eri sovelluksissa useilla eri tieteenaloilla, esimerkiksi lääketieteessä.

Ultraääniavusteinen uutto on paljon käytetty menetelmä, jota pidetään hyvin ympäristöystävällisenä, koska sen avulla on mahdollista vähentää haitallisten orgaanisten liuottimien käyttöä tai jopa korvata ne kokonaan. Tämä pienentää myös tekniikan käytöstä aiheutuvia kustannuksia. USE-tekniikkaa voidaan käyttää myös lämmölle alttiiden yhdisteiden uuttamiseen, joiden uuttaminen monilla muilla menetelmillä ei onnistu saannon jäädessä alhaiseksi analytyttien hajottua lämmön vaikutuksesta.⁴³ Energian kulutus on kyseisessä tekniikassa pienempää, koska lämmittämistä ei tarvita. Lopputuote on useissa tapauksissa puhtaampi kuin perinteisillä menetelmillä, uuton toistettavuus on korkea sekä se on yksinkertainen suorittaa.

Ultraääniavusteinen uutto perustuu ilmiöön nimeltä akustinen kavitaatio. Kun liuottimeen tuodaan ultraäänienergiaa, muodostuu kuplia ja niiden romahduksia. Kuplan romahtaessa muodostuu paikallisesti korkeita lämpötiloja ja painegradientteja. Kun romahdus tapahtuu näytteen ja liuottimen rajapinnassa, liuottimeen syntyy pieniä nopeita virtauksia, jotka vaikuttavat näytteeseen monin eri mekanismein. Näyte saattaa esimerkiksi kuoriutua tai pilkkoutua.⁴⁴

Näytteen pilkkoutuminen tapahtuu usein nopeasti sen jälkeen, kun ultraäänienergiaa on johdettu liuottimeen, näin käy erityisesti hauraille materiaaleille. Pilkkoutuminen saattaa johtua partikkelien välisistä törmäyksistä tai kavitaatiokuplien romahduksien aiheuttamista shokkiaalloista. Tämä nopeuttaa uuttoa, koska partikkelikoon pienentyessä näytteen pinta-ala kasvaa. Myös eroosio nopeuttaa liuottimen pääsemistä kosketuksiin näytteen kanssa. Kaikkia mekanismeja kuten ultraäänikapillaariefektiä (UCE) ei täysin tunneta, mutta yhteyksiä kavitaatioon on havaittu. UCE tarkoittaa kiihtynyttä liuottimen tunkeutumista näytteen kanaviin ja huokosiin. Muita USE-mekanismeja ovat esimerkiksi materiaalin ja solurakenteiden rei'itys (sonoporaatio) sekä pinnan 3-ulotteisen rakenteen rikkoutuminen (deteksturointi).⁴⁴

Molekyylien välisten sidosten hajoamisesta on olemassa kaksi eri teoriaa. Hot spot -teorian mukaan korkea paine ja lämpötila juuri ennen kavitaatiokuplan romahdusta aiheuttaisivat sidosten hajoamista ja radikaalien muodostumista. Toisen teorian mukaan tämä aiheutuu mikrovarauksista, jotka muodostuvat kuplien fragmentaation aiheuttamien voimakkaiden sähkökenttien takia.⁴⁵

Keskitetty ultraääniavusteinen kiinteän aineen nesteutto (focused ultrasound solid-liquid extraction, FUSLE) on tehokas menetelmä. Ero perinteiseen USE:n on ultraäänen johtamisessa liuottimeen. FUSLE-menetelmällä ne johdetaan keskitetysti liuottimeen mikrokärjen avulla. FUSLE sopii PAH- ja PCB-yhdisteiden samanaikaiseen uuttamiseen ja menetelmällä on mahdollista saavuttaa tarkkoja ja oikeellisia tuloksia.⁴⁶

5.6 QuEChERS -uutto

Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) kehitettiin alun perin torjunta-aineiden määrittämiseen ja se onkin korvannut niiden uutossa perinteiset, vähemmän tehokkaat menetelmät. Steven J. Lehotay ja Michelangelo Anastassiades kehittivät menetelmän vuonna 2003⁴⁷ vihreän kemian periaatteiden mukaan, eli niin etteivät ympäristö sekä ihmiset tai eläimet ole uhattuna analyysin takia. Perinteiset uuttomenetelmät kuten Soxhlet-uutto tuottavat paljon liuotinjätettä, jota on vihreän kemian periaatteiden mukaan vältettävä. Pitäisi pyrkiä pienempään näytemäärään sekä yksinkertaisten ja automatisoitujen menetelmien käyttämiseen. QuEChERS oli yksi tutkijoiden vastauksista. Menetelmä ei käytä lainkaan lämpöä, joten se sopisi teoriassa myös haihtuvien orgaanisten yhdisteiden käsittelyyn.⁴⁷

QuEChERS-menetelmä perustuu ulossuolaus -uuttoon käyttäen vain vähän liuotinta. Se yhdistää uuton ja näytteen puhdistuksen, mikä onkin suuri etu orgaanisten näytteiden analysoinnin nopeutuessa. Puhdistusvaiheessa käytetään dispersiivistä kiinteäfaasiuutto (d-SPE) menetelmää. QuEChERS-menetelmässä on monta pientä ja nopeaa vaihetta. Ensin näyte siivilöidään, jonka jälkeen näyte laitetaan teflon-putkeen. Putkeen lisätään liuotinta. Putkea sekoitetaan ennen kuin varsinainen QuEChERS-seos lisätään näytteen joukkoon. Lisäyksen jälkeen sekoitukseen käytetään vortex-laitetta ja sentrifugia. Liuos suodatetaan ruiskusuodattimella kaasukromatografian vialliin.⁴⁸

Menetelmää on sovellettu moniin eri tarkoituksiin, myös PAH- ja PCB-yhdisteiden uuttoon esimerkiksi kalasta⁴⁹ ja maaperästä⁵⁰. Mainitut validoinnit on toteutettu matalille konsentraatioille (1-27 mg/kg^{49,50}), eikä löytynyt luotettavaa tietoa menetelmän soveltumisesta yhtä korkeille pitoisuuksille kuin rakennusmateriaalien raja-arvot ovat.

5.7 Uuttomenetelmien soveltuvuus rakennusmateriaalien PAH- ja PCB-analyysiin

Erilaisia vertailututkimuksia PAH- ja PCB- yhdisteiden uuttomenetelmistä on paljon. Ne kuitenkin keskittyvät usein erilaisiin näytemateriaaleihin, kuin tässä tutkielmassa käsiteltävät rakennusmateriaalit. Tämän tutkielman lähteinä käytetyt artikkelit käsittelevät PAH-yhdisteiden osalta pääosin maaperä- ja sedimenttinäytteitä, joissa on paljon kyseisiä yhdisteitä. Myös PCB-yhdisteiden osalta kyseisissä julkaisuissa on tutkittu muita näytemateriaaleja. Tässä yhteydessä tarkastellaan ensin uuttomenetelmien soveltumista PAH- ja PCB-yhdisteiden uuttoon, jonka jälkeen vertaillaan aiemmissa kappaleissa esitettyjen uuttomenetelmien yleisiä ominaisuuksia ja lopuksi tehdään johtopäätöksiä menetelmän valinnasta.

5.7.1. Uuttomenetelmän soveltuminen PAH- PCB-yhdisteiden uuttoon

Useissa tutkimuksissa, joissa vertailtiin eri menetelmien tehokkuutta PAH-yhdisteiden uuttamiseen, tultiin siihen tulokseen ettei uuttomenetelmän valinnalla ole suurta vaikutusta saantoprosentteihin tai tulosten tarkkuuteen erityisesti pienillä pitoisuuksilla.⁵¹ Korkeammilla pitoisuuksilla joitain eroja oli havaittavissa. On todettu, että USE:lla saavutettaisiin korkeampi uuton tehokkuus kuin Soxhlet -uutolla.⁵¹ Eroja saannossa aiheutuu myös PAH-yhdisteiden kasvaessa suuremmaksi kuin 252 u, jolloin niiden liukoisuus laskee. Tämä havaitaan erityisesti käytettäessä ylikriittistä vettä tai hiilidioksidia liuottimena.^{51,52} Liukoisuuden laskuun voidaan kuitenkin vaikuttaa orgaanisilla modifikaattoreilla.⁵³

Tutkimusten perusteella millä tahansa vertailluista tekniikoista päästään tarkkoihin tuloksiin myös PCB-yhdisteiden uutossa, kunhan uuton olosuhteet optimoidaan kyseiselle näytteelle sopiviksi.^{32,54}

5.7.2. Uuttomenetelmien yleisten ominaisuuksien vertailu

Kuten kappaleessa 6.7.1 todettiin, ei uuttomenetelmän valinnalla ole merkittävää vaikutusta uuton tarkkuuteen. Eri uuttomenetelmien välillä on kuitenkin suuria eroja, kun tarkastellaan kustannuksia, käytettävyyttä ja vihreän kemian periaatteita. Samat erot pätevät sekä PAH- että PCB-yhdisteiden uuttoon. Näiden perusteella ei voida havaita selkeästi parasta vaihtoehtoa, vaan käyttäjä joutuu priorisoimaan menetelmien ominaisuuksia. Automatisoitua Soxhlet-uuttoa

eli Randall-tekniikkaa ei ole käsitelty tutkimuksissa, koska sitä käytetään pääasiassa kaupallisissa tarkoituksissa eikä tutkimustyössä.

Soxhlet-uutto vaatii paljon orgaanista liuotinta ja liuotinjätettä syntyy paljon.²⁸ Lisäksi uuton aikana lämpötila on korkea pitkään, mikä voi aiheuttaa lämmölle herkkien yhdisteiden, esimerkiksi naftaleenin hajoamista ja haihtumista. Lisäksi orgaanisia liuottimia käytettäessä vaaditaan usein puhdistusvaihe, joka lisää yhden ylimääräisen vaiheen näytteen käsittelyyn. Näiden huonojen puolien lisäksi uutto Soxhlet-menetelmällä kestää kaikista vertailuista menetelmistä pisimpään,^{52,55} jopa 24 tuntia.²⁸ Soxhlet-uuton hyvä puoli on, ettei sen käyttämiseen vaadita korkeaa painetta, joka lisäisi turvallisuusriskejä. Lisäksi menetelmä on helppokäyttöinen.

PLE-menetelmällä saavutetaan nopeampi uutto ja liuotinta käytetään vähemmän kuin Soxhlet-menetelmässä. Menetelmän kustannukset ovat kuitenkin selvästi Soxhlet-uuttoa korkeammat. MAE on jopa PLE -menetelmää nopeampi⁵⁶ ja käyttää myös vähän liuotinta.

SFE vaatii tutkijasta menetelmistä eniten ammattitaitoa käyttäjältään. Lisäksi menetelmä on kalliimpi kuin muut²⁸ ja sen käyttämisessä tarvitaan korkeaa painetta mikä aiheuttaa turvallisuusriskejä. Menetelmä on kuitenkin ympäristöystävällinen, koska orgaanisten liuottimien käyttämisestä voidaan luopua kokonaan, jolloin myöskään erillistä puhdistusvaihetta ei tarvita.³²

USE on myös ympäristöystävällinen menetelmä, kun orgaanisen liuottimen käyttöä voidaan vähentää tai korvata se kokonaan. USE on kustannustehokas ja helppokäyttöinen menetelmä. Sillä voidaan saavuttaa pieni keskijajonta. USE ei vaadi lainkaan lämmitystä, joten se sopii myös lämmölle herkkien yhdisteiden uuttoon.⁴³

5.8 Liuottimen valinta

Käytettävät standardit usein määrittelevät hyväksyttävät liuottimet. Kuitenkin valintaa niiden välillä on harkittava tarkoin, koska eri liuottimilla on erilaisia ominaisuuksia. Toiset ovat myrkyllisempiä kuin toiset, hinta vaihtelee sekä vaikutukset ympäristöön voivat olla erilaisia. Valinta on kriittinen erityisesti helposti haihtuvien yhdisteiden osalta. PAH-yhdisteet, joissa on vain 2 tai 3 aromaattista rengasta (esimerkiksi naftaleeni) saatetaan kadottaa prosessin aikana, jos uuttoon ja kiinteäfaasiuuttoon (SPE) perustuvaan puhdistukseen käytetty liuotin

haihdutetaan lähes kuiviin. Tällöin haihtuvan liuottimen mukana haihtuu myös kevyitä PAH-yhdisteitä. Tämän välttämiseksi liuottimen optimointi on erittäin tärkeää.

Orgaanisten liuottimien ongelma on, että ne usein liuottavat näytteistä paljon myös ei haluttuja yhdisteitä eivätkä siten ole selektiivisiä analyyteille. Ylikriittisen veden tai hiilidioksidin käyttäminen orgaanisen liuottimen tilalla tuottaa puhtaamman kromatogrammin, eikä puhdistusvaihetta välttämättä tarvita. Puhtaalla hiilidioksidilla vain 8 % näytteen muista orgaanisista yhdisteistä liukeni PAH-yhdisteiden mukana. Vastaava luku PLE- ja Soxhlet-uutolle oli 25-30 %.⁵² Koska orgaanisten liuottimien huonoja puolia ei voida poistaa, ovat vihreät liuottimet kasvattaneet kiinnostusta. Vihreät liuottimet ovat vaihtoehtoisia, vihreän kemian periaatteita noudattavia liuottimia, jotka perustuvat biomassaan, pinta-aktiivisten aineiden vesiliuoksiin, ionisiin nesteisiin ja syvästi eutektisiin liuottimiin.⁵⁷

Jos POP-yhdisteiden uuton liuotinaineena halutaan käyttää puhtaita alkaaneja, lämmön tasaisesta jakautumisesta on huolehdittava uuton aikana. Muussa tapauksessa liuottimena on käytettävä seosta, jossa toinen liuotin on polaarinen. Esimerkiksi asetonin ja n-heksaanin seosta käytetään usein.³²

On havaittu, että toluenin käyttäminen voi helpottaa PCB-yhdisteiden uuttamista vaikeista matriiseista. Toluene liuottaa kuitenkin enemmän muita, ei haluttuja orgaanisia yhdisteitä, joten sen käyttöä ei suositella kuin erityistapauksissa, joissa ilmenee ongelmia heikompiä liuottimia käytettäessä. Uuton tehokkuus voi kasvaa jopa 10 % käytettäessä tolueneä liuottimena. Toluenin teho perustuu siihen, että se vuorovaikuttaa tehokkaammin yhdisteiden aktiivisten kohtien, kuten orgaanisen hiilen, kanssa.³²

6 Näytteen puhdistus

Näyte ei koskaan koostu pelkästään analysoitavista yhdisteistä, vaan näytematriisi sisältää useita eri yhdisteitä ja erilaisia alkuaineita. Uuttomenetelmät eivät yleensä ole selektiivisiä tietyille yhdisteille, jolloin myös muut kuin halutut aineet liukenevat käytettyyn liuottimeen. Liuenneet aineet saattavat häiritä uuton jälkeen tehtävää analyysia. Muut yhdisteet näkyvät omina piikkeinään kromatogrammissa, mikä saattaa häiritä tai vääristää tutkittavien yhdisteiden piikkejä. Jotkut yhdisteet kuten klorofylli saattavat heikentää GC-MS -laitteen toimintakykyä. Tällaiset yhdisteet likaavat laitteen eri osia kerääntymällä esimerkiksi injektioporttiin. Erityisesti sellaisten näytteiden kanssa, joissa tiedetään olevan vain pieniä pitoisuuksia

tutkittavia yhdisteitä, tulisi aina suorittaa näytteen puhdistus ennen analyysia. Kun määritetään korkeita pitoisuuksia (tuhansia ppm) puhdistuksen tarve pienenee. Kuitenkin injektoitaessa orgaanisilla liuottimilla uutettuja näytteitä, jotka ovat likaisempia, injektorin sisäputki likaantuu ja vaatii säännöllistä uusimista.⁵²

Puhdistusmenetelmän valinta riippuu näytematriisista, koska erilaisista matriiseista on poistettava erilaisia analyysia häiritseviä yhdisteitä. PAH- ja PCB-yhdisteitä tutkittaessa, näytteen puhdistamisessa on perinteisesti käytetty kromatografisia menetelmiä, esimerkiksi pylväskromatografiaa. Seuraavissa kappaleissa on käsitelty kaksi kaupalliseen käyttöön tarkoitettua näytteenpuhdistusmenetelmää, pakatun ruiskun SPE-menetelmällä (syringe-cartridge SPE) ja dispersiivinen-kiinteäfaasi-uutto. Näistä ensimmäinen perustuu jo mainittuun pylväskromatografiaan.

6.1 Pakatun ruiskun SPE-menetelmä

Pakatun ruiskun kiinteäfaasiuutto tehdään valmiiksi pakatulla ruiskulla, jonka läpi näyteliuos syötetään. Erilaisia pakkausmateriaaleja on tarjolla useita, mikä mahdollistaa tekniikan käytön monien erilaisten näytematriisien kanssa. Näytteen puhdistamisen lisäksi pakatun ruiskun SPE-menetelmällä voidaan konsentroida näytettä analyysia varten. Pakatun ruiskun puhdistusmekanismi voi perustua käänteisfaasi- tai normaalifaasierotteluun tai ioninvaihtoon. Puhdistusmekanismi riippuu pakkausmateriaalista, joka voi olla esimerkiksi silika-, alumiinioksidi-, magnesiumsilikaatti- tai hartsipohjainen.⁵⁸

Analyytit voidaan erottaa epäpuhtauksista kolmella eri tapaa. Pakkausmateriaali voidaan valita sen mukaan, että se pidättää joko analyytit tai epäpuhtaudet, jolloin ne erottuvat toisistaan tehokkaasti. Pakkausmateriaali voi myös pidättää kaikki sille syötetyt yhdisteet. Tällöin erottuminen tapahtuu huuhtelemalla ruiskua liuottimella, joka eluoi vain epäpuhtaudet ulos ruiskusta. Vaihtoehtoisesti huuhtelussa voidaan käyttää liuotinta, joka on selektiivinen analyyteille, jolloin epäpuhtaudet jäävät ruiskuun.⁵⁸

Pakatun ruiskun SPE -menetelmän optimoinnissa on otettava huomioon näytemäärä, näytteen kontaminoitumisaste, matriisin monimutkaisuus, analyyttien määrä näyteliuoksessa ja siinä käytetyn liuottimen tyyppi ja vahvuus.⁵⁸

SPE-ruiskun valinta

Ruiskun valinta PAH- ja PCB-yhdisteille on monivaiheinen. Ensin on valittava ruiskun koko, joka vaihtelee näytemäärän ja haluttujen ominaisuuksien mukaan. Esimerkiksi 5 ml näytemäärälle voidaan valita 3 ml tai 6 ml ruisku riippuen halutusta puhdistusnopeudesta. Jos tarvittava näytekapasiteetti on korkea, voidaan käyttää myös isompaa ruiskua. Ruiskua valittaessa on huomioitava, että käänteis- että normaalifaasia käytettäessä, näyteliuoksessa olevien yhdisteiden massa ei saa olla suurempi kuin 5 % pakkausmateriaalin massasta. Joistain rakennusmateriaalinäytteistä, esimerkiksi piestä liukenee paljon yhdisteitä, jolloin valittavan pakkausmateriaalin on oltava painavaa. PAH- ja PCB-yhdisteet eivät ole liuoksessa varautuneessa muodossa, joten ioninvaihtoruiskuja ei voida käyttää.⁵⁸

Liikkuva faasi on käänteisfaasierottelua käytettäessä polaarinen tai keskipolaarinen. Pakkausmateriaali käänteisfaasiruiskussa on poolitonta, jolloin analyyttien on hyvä olla keskipoolisia tai poolittomia. Tällöin analyytit pidättäytyvät pakkausmateriaalissa poolisten häiritsevien yhdisteiden eluoutuessa ulos ruiskusta liikkuvan faasin mukana. Analyytit eluoidaan ulos poolittomalla liuottimella. Käänteisfaasiruiskun pakkausmateriaali voi olla esimerkiksi oktadekyyli-silika.⁵⁸ Käänteisfaasiruisku sopii näytteen puhdistukseen PAH- ja PCB-yhdisteitä analysoitaessa, koska molemmat yhdisteryhmät ovat poolittomia. Käytetyn liuottimen tulee olla vähintään keskipolaarinen.

Myös normaalifaasiruisku voi toimia PAH- ja PCB-yhdisteiden erottelussa, koska pooliset epäpuhtaudet pidättyvät ruiskuun. Normaalifaasiruisku on käänteisfaasin vastakohta poolisuuksien osalta.⁵⁸ Tällöin voitaisiin käyttää poolitonta liuotinta, johon PAH- ja PCB-yhdisteet liukenevat tehokkaammin. Lisäksi säästetään liuottimessa, kun epäpuhtauksia ei tarvitse eluoida ulos vaan ne voidaan hävittää ruiskun mukana. Siitä syystä normaalifaasi ruiskussa saattaisi olla parempi PAH- ja PCB-näytteiden puhdistamisessa. Rakennusmateriaaleista liukenee kuitenkin paljon samankaltaisia yhdisteitä, joten olemassa olevilla tiedoilla puhdistus jäisi todennäköisesti vajavaiseksi.

6.2 Dispersiivinen kiinteäfaasi -uutto

Dispersiivinen kiinteäfaasiuutto (dSPE) on 2000-luvun alussa näytteiden puhdistukseen kehitetty menetelmä. DSPE-menetelmässä kiinteä sorbentti lisätään suoraan näyteliuokseen. Sorbentin tehtävä on sitoa näytteestä joko analyytteja tai epäpuhtauksia. Sorbentti on yleensä

piioksidi- tai polymeeripohjainen aine, johon on kiinnitetty erilaisia yhdisteitä. Yhdisteiden valinnalla voidaan vaikuttaa sorbentin selektiivisyyteen. Myös muita sorbentteja, esimerkiksi piimaata voidaan käyttää.⁵⁹

Sorbentin lisäyksen jälkeen seosta dispersioidaan, jotta maksimoidaan analyyttien ja sorbentin välinen kontakti. Dispersiovaiheen jälkeen sorbentti eristetään liuottimesta suodattamalla tai sentrifugin avulla. Riippuen sovelluksesta analyytit tai analyysia häiritsevät epäpuhtaudet ovat sorbentin pinnassa, josta ne saadaan liuotettua tai eliminoitua käyttämällä sopivaa orgaanista liuotinta.⁵⁹ DSPE -tekniikka on perinteistä SPE:tä halvempi, koska dSPE käyttää huomattavasti vähemmän liuotinta.⁵⁹

Tutkimuksessa, jossa PAH-yhdisteitä analysoitiin maaperästä, vertailtiin kuutta eri sorbenttia: silika, C18, primäärinen-sekundäärinen amiini (PSA), florisil (magnesium-silika), piimaa ja klinoptiloliitti (zeoliitti). Tästä joukosta piimaalla saatiin korkeimmat saannot näytteen puhdistuksesta. Samanlaisia tuloksia oli saatu myös vakiintuneella pakatun ruiskun SPE-menetelmällä, joka viittaa siihen, että dSPE:tä voidaan käyttää PAH-näytteen puhdistuksessa.⁶⁰ PCB-yhdisteiden analyysissa maaperästä dSPE-menetelmän sorbenttina on käytetty esimerkiksi magnesiumsulfaatin ja PSA:n 6:1 seosta.⁶¹

7 Kaasukromatografia

PAH- ja PCB-yhdisteiden erottamiseen ja analysointiin käytetään yleisesti kromatografisia menetelmiä. Kromatografia perustuu analyyttien jakaantumiseen kahden faasin (stationäärifaasin ja liikkuvan faasin) välille. Tarkemmin sanottuna erottuminen perustuu liukoisuuteen molempiin faaseihin, höyrystymiseen, adsorptioon kiinteään pysyvään faasiin ja analyyttien irtoamiseen pois pysyvän faasin pinnalta.⁶² PAH- ja PCB-yhdisteet voidaan analysoida samalla laitteistolla, koska molemmille yhdisteryhmille voidaan optimoida omat menetelmänsä. Myös molempien yhdisteryhmien yhtäaikainen analysointi on mahdollista.⁶³ Yleisesti PAH- ja PCB-yhdisteiden analysointiin käytetty kromatografinen tekniikka on kaasukromatografia (GC), jota on käsitelty tarkemmin seuraavassa kappaleessa.

7.1 Yleiset näkökulmat kaasukromatografiaan

Kaasukromatografia on kromatografian muoto, jossa näyte höyrystetään ja kuljetetaan kolonnin läpi kantajakaasun avulla. Menetelmällä voidaan erottaa toisistaan yhdisteitä, joiden

kiehumispisteet ovat erittäin lähellä toisiaan. Korkea erotuskyky onkin yksin kaasukromatografian vahvuuksista. Sen lisäksi GC on herkkä tekniikka, jonka selektiivisyyteen voidaan vaikuttaa muun muassa käyttämällä erilaisia detektoreita. GC:llä on mahdollista päästä erittäin pieniin, jopa femtogramman määritysrajoihin. Tästä huolimatta se on suhteellisen edullinen menetelmä, jonka hinnat alkavat 15 000 eurosta.⁶⁴ Kaasukromatografia käytetään yleisimmin nestemäisten näytteiden analysointiin, mutta myös kaasujen ja jopa kiinteiden aineiden tutkiminen on mahdollista injektiotekniikkaa muuttamalla. Enemmän tutkitaan orgaanisia yhdisteitä, mutta myös epäorgaaninen analytiikka on mahdollista. Esimerkiksi epäorgaanisia kaasuja mitataan GC:llä.⁶⁴ Kaasukromatografilla analysoitavien yhdisteiden on oltava haihtuvia (2-1000 amu) ja termisesti stabiileja, tai niistä on pystyttävä muuntamaan sellaisia johdoksenmuodostuksella eli derivatisoinnilla. Näytettä on lähes aina esikäsiteltävä, jotta se voidaan injektoida GC-laitteistoon ilman kromatografian näytteen kanssa kosketuksissa olevien osien likaantumista tai muun vahingon aiheutumista esimerkiksi pH:n takia. Mitä puhtaampi näyte on, sitä enemmän määrityksen herkkyys kasvaa.⁶² Tässä Pro gradu-tutkielmassa keskitytään tarkastelemaan nestemäisten näytteiden analysointia.

Seuraavissa kappaleissa käsitellään kaasukromatografian eri osien toiminta siinä järjestyksessä, kuin näyte liikkuu laitteessa. Ensin käydään läpi näytteen injektiotekniikoita. Injektion jälkeen näyte liikkuu eteenpäin liikkuvan faasin kuljettamana. GC:ssa liikkuva faasi on inertti kaasu. Erilaisten kaasuvaihtoehtojen jälkeen käydään läpi erilaisia kolonnityyppejä sekä kolonnien pysyvän faasin eli stationäärifaasin materiaaleja. Analyyttien erottuminen toisistaan tapahtuu kolonnissa, erottumiseen voidaan vaikuttaa kolonniuunin lämpötilaohjelmalla, jota käsitellään omassa kappaleessaan. Kun analyytit tulevat ulos kolonnista, ne analysoidaan detektorin avulla. Tässä tutkielmassa detektoreista käsitellään massaspektrometriä (MS). Lopuksi käydään läpi kaasukromatografilla tehdyn analyysin tulosten esitystapaa ja niiden tulkintaa.

7.2 Injektiotekniikat

Analyysin ensimmäinen vaihe on näytteen syöttö systeemiin. Se tapahtuu joko injektorin kautta tai suoraan kolonniin injektoimalla. Kaupallisissa tarkoituksissa injektio suorittaa automaattinen näytteensyöttäjä. Yleisimmät injektiotekniikat ovat split- ja splitless-injektio. Muita näytteensyöttötekniikoita ovat lämpötilaohjelmoitu höyrystäminen (PTV), pyrolyysi ja suoraan kolonniin injektointi. Kun näyteliuos on injektoitu kuumassa injektioammiossa

olevaan sisäputkeen eli lineriin, se höyrystyy nopeasti. Kammioon johdettu kantajakaasu painaa höyrystyneen näytteen alaspäin kolonniin.

Näytteensyötöllä ja sen onnistumisella on suuri vaikutus koko analyysin onnistumiseen. Se vaikuttaa piikkien muotoon, tulosten toistettavuuteen, oikeellisuuteen ja tarkkuuteen. Yksi injektio suurimmista ongelmista on näytteen höyrystyminen neulan sisällä, jolloin analyyttejä menetetään. Kuumen neulan injektio on kuitenkin suositeltavampaa split/splitles-injektioissa, koska kylmän neulan tekniikalla näyte ei välttämättä ehdi höyrystyä kokonaan injektorissa. Seuraavissa kappaleissa käsitellään neljä eri injektio tekniikkaa: split- ja splitles-injektiot, toisilta nimiltään jakoinjektio ja suora höyrystävä injektio, PTV-injektio sekä suoraan kolonniin injektointi.

8.2.1 Jakoinjektio

Jakoinjektiossa eli split-injektiossa näyte nimensä mukaisesti jaetaan ennen sen syöttämistä eteenpäin. Näyte injektoidaan kuumaan injektoriin, jonka sisällä olevassa linerissa se höyrystyy välittömästi. Vain pieni osa näytteestä kulkeutuu kolonniin ja loput siitä poistuu jakoventtiilin kautta jätteenä. Injektion jakosuhte on tyypillisesti 1:5 – 1:200. Näytteen höyrystymisen aiheuttama paineen kasvu voi vaikuttaa jakosuhteeseen, joten todellisesta kolonniin menevän näytteen määrästä ei voida olla varmoja. Jakoinjektioita ei voida suoraan käyttää kvantitatiivisissa analyysissä, koska tuloksia ei pystytä laskemaan todellisen jakosuhteen ollessa tuntematon. Lisäksi jakoinjektiossa tapahtuu diskriminaatiota eli analyytit eivät siirry kolonniin samassa suhteessa kuin miten niitä on näytteessä. Ongelmia voidaan poistaa vain tarkan sisäisen standardin avulla, ilman sitä kvantitatiivista analyysia ei voida tehdä. Koska näyte laimenee jaettaessa, tekniikka ei sovellu jäämäanalytiikkaan. Jakoinjektion hyviä puolia ovat kapeat näytevyöhykkeet, mikä parantaa resoluutiota sekä mahdollisuus injektoida väkeviä näytteitä ilman pelkoa detektorin saturoitumisesta.⁶⁵

8.2.2 Suora höyrystävä injektointi

Toinen yleinen näytteensyöttötekniikka on suora höyrystävä injektointi eli splitless-injektointi. Se eroaa jakoinjektioista siten, että injektorin jakoventtiili on suljettu näytteensyötön aikana ja se avataan vasta kun näyte on kulkeutunut kolonniin. Kiinnioloajan pituus riippuu kolonnin virtausnopeudesta, linerista, injektio-tilavuudesta sekä injektorin lämpötilasta. Kuten

jakoinjektiossa, näyte höyrystyy välittömästi injektorin sisällä olevassa linerissa. Splitless-injektiossa on kiinnitettävä erityistä huomiota injektoitavaan näytemäärään, koska näytteen höyrystyessä sen tilavuus kasvaa moninkertaiseksi. Jos kaasumainen näyte ei mahdu lineriin, se tiivistyy linjastojen kylmiin osiin, esimerkiksi kantajakaasun syöttöön, aiheuttaen kontaminaatiota seuraaviin analyysihin. Näyte siirtyy kolonniin jakoinjektiota hitaammin, koska kolonnin haluttu virtausnopeus saavutetaan pienemmällä kantajakaasun paineella jakoventtiilin ollessa kiinni. Suora höyrystävä injektio soveltuu myös jäämäanalytiikkaan sekä kvantitatiiviseen että kvalitatiiviseen analytiikkaan.⁶⁵

Optimoimalla näytteensyöttöä, voidaan saavuttaa samat kapeat näytevyöhykkeet kuin jakoinjektiossa. Optimoinnissa käytetään liuotin- ja kylmäloukkuefektejä. Liuotinloukkua käytettäessä kolonnin lämpötila pitää olla 40 °C matalampi kuin liuottimen kiehumispiste. Liuotin jää tällöin kolonnin alkupäähän ja tiivistyy uudestaan nesteeksi pidättäen ja konsentroiden yhdisteet. Kylmäloukkuefektia käytettäessä kolonnin lämpötila pitää olla 150 °C analyyttien kiehumispisteitä matalampi, jolloin liuotin eluoituu kolonnista ja tutkittavat analyytit pidättyvät kolonnin alkupäähän. Liuotin- ja kylmäloukkuefektien huonoja puolia ovat leveä liuotinpiikki sekä muisti- ja matriisiefektit. Muistiefekti on edellisistä ajoista aiheutuva kontaminaatio, joka näkyy häiriönä kromatogrammissa. Näytteestä peräisin olevat aineet voivat aiheuttaa häiriötä myös analyytin signaalin vahvuuteen, mitä kutsutaan matriisiefektiksi.⁶²

8.2.3 Lämpötilaohjelmoitu höyrystyminen

Lämpötilaohjelmoitu höyrystyminen (PTV) on mahdollista omalla injektorillaan, joka on usein saatavana vain lisäosana. PTV-injektorilla näytteensyöttö tehdään kylmään injektoriin, jonka jakoventtiili on joko auki tai kiinni riippuen halutusta näytteensyötöstä. Injektori lämmitetään nopeasti injektion jälkeen. PTV-injektorilla voidaan myös poistaa liuotin näytteestä ennen sen siirtymistä kolonniin. Liuotin poistetaan syöttämällä näyte kylmään injektoriin, jonka jälkeen injektoria lämmitetään vain niin paljon, että liuotin höyrystyy ja poistuu jakoventtiilin kautta. Sen jälkeen jakoventtiili suljetaan ja näyte höyrystetään kokonaisuudessaan. Tämä tekniikka on kuitenkin hankala saada onnistumaan täydellisesti. PTV-injektoria käytetään, kun halutaan käyttää useita eri injektiotekniikoita tai injektoida normaalia suurempia näytemääriä. Tekniikalla saavutetaan tasaisempi höyrystyminen, jolloin analyyttien diskriminaatio on vähäisempää, mutta sitä voidaan käyttää vain lämpöstabiileja näytteitä tutkittaessa.⁶²

8.2.4 Kolonniin injektointi

Näyte voidaan injektoida myös suoraan kolonniin. Silloin termistä hajoamista ja näytehäviötä tapahtuu vähemmän. Tekniikalla voidaan saavuttaa hyvä tarkkuus ja toistettavuus. Sitä ei kuitenkaan useimmissa tapauksissa voida suositella, koska näytteen kaikki epäpuhtaudet päätyvät suoraan kolonniin. Kolonnin likaantuminen lyhentää huomattavasti sen käyttöikää. Likaantumista voidaan estää käyttämällä esikolonnia. Esikolonne on lyhyt kolonne, jossa on sama stationäärifaasi kuin varsinaisessa kolonnissa. Näytteessä oleva lika jää lyhyeen ja siten halvempaan esikolonneiin eikä varsinainen kolonne likaannu.⁶²

7.3 Liikkuva faasi

Kaasukromatografissa liikkuva faasi on inertti kaasu, jota kutsutaan kantajakaasuksi, koska se kuljettaa näytteen kolonnin läpi detektorille. Kantajakaasuna käytetään yleensä vetyä, typpeä tai heliumia, koska niitä on helposti saatavilla puhtaina pullotettuina kaasuina. Kaasun puhtaus on erittäin tärkeää, sillä se madaltaa taustakohinaa, nostaa laitteen herkkyyttä ja kolonnin käyttöikää. Lisäksi kaasun puhtaus vaikuttaa laitteen huollon tarpeeseen.⁶⁶ Kantokaasun valinta vaikuttaa esimerkiksi resoluutioon ja analyysiaikaan. Helium on käytetyistä kaasuista yleisin, mutta sen hinta on noussut 2010-luvulla huimasti. Esimerkiksi The US Bureau of Land Managementin pitämässä vuosittaisessa raakaheliumin huutokaupassa sen hinta oli noussut 135 % vuosina 2018-2019.⁶⁷ Hinnan nousu johtuu jo vuosikymmenen jatkuneesta maapallon heliumvarojen hupenemisesta ja sen loppumisen pelosta. Yksi Ison-Britannian suurimmista heliumin toimittajista, BOC, varoittaakin sivuillaan sekä puhtaan, että ilmapallojen heliumia sisältävän kaasuseoksen toimitusvaikeuksista.^{68,69} Monien asiantuntijoiden mielestä heliumilla täytetyt ilmapallot kuten vappupallot tulisi kieltää. Ne kuluttavat noin 7 % kaikesta käytetystä heliumista.⁶⁹

Typellä parhaat tulokset saavutetaan heliumia 15 cm/s hitaammalla virtausnopeudella. Siitä syystä typellä on aina huomattavasti pidemmät analyysiajat, koska retentioajat ovat suoraan verrannollisia kantajakaasun virtausnopeuteen.⁷⁰

Vety on potentiaalinen korvaaja heliumille, mutta sen kanssa on käytettävä vetyilmaisinta räjähdysvaaran takia. Vety muodostaa ilman kanssa erittäin herkästi syttyvän, eli räjähtävän seoksen. Vuodon sattuessa kaasukromatografi voi muuttua pommiksi. Nykyaikana GC:t on

rakennettu niin, että niiden pitäisi pysyä yhtenä kappaleena mahdollisesta räjähdyksestä huolimatta, jolloin vakavilta loukkaantumisilta voitaisiin välttyä.⁷⁰

7.4 Kolonni

Varsinainen erottuminen tapahtuu kolonnissa. Kolonni on kapea putki, jonka läpi kaasumainen näyte kulkeutuu. Seuraavissa kappaleissa vertaillaan kahta eri kolonnityyppiä, pakattuja ja avoimia kapillaarikolonneja ja käydään läpi stationäärifaasin materiaaleja. Stationäärifaasi on kapillaarikolonnin sisäpinnalla oleva kerros. Viimeisessä kappaleessa esitellään PAH- ja PCB-yhdisteiden erottamiseen soveltuvia kolonneja.

8.4.1 Kolonnityypit

Kolonneja on kahta eri tyyppiä, pakattuja ja avoimia kapillaarikolonneja. Myös mikropakattuja kolonneja on kehitetty. Ne ovat ominaisuuksiltaan välimuotoja kahdesta edellä mainitusta. Pakatut kolonnit on valmistettu yleensä lasista tai metallista ja ne ovat nimensä mukaisesti täytetty joko nesteellä päällystetyillä partikkeleilla (GLC) tai pinnoittamattomalla materiaalilla (GSC). Pakatut kolonnit ovat lyhyitä, 0,5-10 metriä pitkiä. Niiden erotustehokkuus on selvästi matalampi kuin kapillaarikolonneilla sekä analyysiajat ovat pidemmät. Ongelmana on usein vyöhykeleviäminen, joka johtuu faasien välisen tasapainon hitaasta muodostumisesta, sekä stationäärifaasin vuoto kolonnista. Teräksestä valmistetut pakatut kolonnit eivät usein ole tarpeeksi inerttejä ja lasikolonnit hajoavat erittäin helposti. Kapillaarikolonnit ovat lähes täysin syrjäyttäneet GLC-kolonnit Euroopassa. Euroopan ulkopuolella, esimerkiksi Aasiassa niitä käytetään edelleen⁶⁴, koska ne ovat edullisia ja helppokäyttöisiä ja niillä voi analysoida myös likaisia näytteitä, jotka pilaisivat kapillaarikolonnin herkästi.

Yli 90 % analyyseistä tehdään nykyään avoimilla kapillaarikolonneilla.⁶⁴ Avoimet kolonnit ovat onttoja sisältä. Ne on valmistettu synteettisestä piioksidista, jonka kestävyyttä on parannettu päällystämällä se polyimidilla tai metallilla. Kapillaarikolonnit ovat usein selvästi pakattuja kolonneja pidempiä, niiden pituus vaihtelee 1 ja 100 metrin välillä. Kapillaarikolonnin sisäpinta on päällystetty huokoisella kiinteällä aineella (PLOT) tai nestemäisellä materiaalilla (WCOT). WCOT-kolonnit ovat näistä yleisimmin käytettyjä. Nestemäinen stationäärifaasi on sidottu putken sisäpintaan.⁷⁰

Kapillaarikolonniin hyviä puolia ovat muun muassa korkea erotuskyky, matalat toteamisrajat ja nopeat analyysiajat. Niiden heikkouksia ovat pieni näytekapasiteetti ja korkeampi hinta verrattuna pakattuihin kolonneihin.⁷⁰ Taulukossa 3 on vertailtu kapillaarikolonnin ja pakattua kolonnin niiden teknisten ominaisuuksien osalta.⁶⁴

Taulukko 3. Kapillaarikolonniin ja pakattun kolonnin vertailu

	Kapillaarikolonne	Pakattu kolonne
Pituus (m)	1-100	1-5
Stationäärifaasin paksuus (μm)	0,1-2	10
Sisähalkaisija (mm)	0,10-0,53	2-4
Pohjien lukumäärä per m	5000	1000
Virtaus (ml/min)	0,5-15	10-60
Resoluutio	Korkea	Matala
Kapasiteetti	> 100 ng/piikki	10 μg /piikki

Erottelutehokkuudessa kapillaarikolonniin ero pakattuihin kolonneihin on merkittävä. Kolonnin erottelukykyä mitataan pohjien lukumäärissä. Pohjaluku kuvaa kolonnin tehokkuutta eli sitä, kuinka monia komponentteja kyseinen kolonne kykenee erottelemaan. Kapillaarikolonnille tyypillinen pohjien lukumäärä on 5 000 per metri, kun pakatulle kolonnille sama arvo on 1 000. Kun otetaan huomioon kolonnien pituusero, kasvaa pohjien lukumäärä merkittävästi, jopa satoihin tuhansiin kappaleisiin.⁷⁰

Taulukossa 4 esitetyt parametrit vaikuttavat suuresti analyysin onnistumiseen muun muassa resoluutioon ja retentioon sekä systeemin näytekapasiteettiin. Lisäksi stationäärifaasin materiaalilla on selkeä vaikutus kolonnin selektiivisyyteen. Parametrien muuttamisella voi olla samaan aikaan sekä positiivisia, että negatiivisia vaikutuksia. Kun esimerkiksi kolonnin sisähalkaisija pienenee, tehokkuus kasvaa ja korkeampi tehokkuus antaa mahdollisuuden lyhyemmän kolonnin käyttöön ja sitä kautta nopeampaan analyysiin. Sisähalkaisijan pienentäminen pienentää samalla myös kolonnin kapasiteettia. Siksi halutun tuloksen saamiseksi parametrit on optimoitava huolellisesti.

8.4.2 Stationäärifaasi

Kolonnia valittaessa on tärkeintä valita stationäärifaasi erotettavien analyyttien mukaan. Näytteen komponenttien ja stationäärifaasin välinen vuorovaikutus tapahtuu heikkojen sidosten muodostumisen ja katkeamisen takia. Joissain tapauksissa myös vahvimpia heikkoja sidoksia eli vetysidoksia muodostuu. Kuten sanonta ”samanlainen liuottaa samanlaista” kertoo, valitaan kolonni tutkittavien yhdisteiden poolisuuden mukaan. Yleisimmin käytettyjä materiaaleja ovat polysiloksaanit ja polyetyleeniglykolit. Polyetyleeniglykolista valmistetut kolonnit ovat poolisia.⁷⁰

Puhtaat polysiloksaanikolonnit ovat poolittomia. Pooliton kolonni valitaan, kun analysoidaan vain puhtaita hiilivetyjä, joissa ei ole kaksois- tai kolmoissidoksia. Poolittomalla kolonnilla analyyttien vuorovaikutus stationäärifaasin kanssa tapahtuu ainoastaan heikoilla van der Waalsin voimilla.⁷¹ Keskipoolisten kolonnien stationäärifaasi on sekoitus poolisia ja poolittomia elementtejä. Niitä käytetään, kun halutaan muokata kolonnin selektiivisyyttä. Selektiivisyyttä muokataan esimerkiksi korvaamalla polysiloksaanien metyyli-ryhmiä fenyyli-ryhmillä.⁷¹

Korkeasti poolisen kolonnin stationäärifaasit sisältävät tyypillisesti paljon funktionaalisia syanopropyli-ryhmiä. Tällaista kolonnia käytetään analysoitaessa vain puhtaita polarisoivia hiilivetyjä, kuten alkeeneja ja aromaattisia hiilivetyjä. Stationäärifaasin ja analyyttien välille muodostuvat heikot sidokset ovat erittäin voimakkaita. Niiden vahvuus kasvaa syanopropyli-ryhmien määrän kasvaessa.⁷¹ Yleensä korkea syanopropyli-ryhmien osuutta käytetään vain silloin kun halutaan muokata hyvin poolisen kolonnin selektiivisyyttä. Erittäin korkeasti pooliset kolonnit ovat kaikkein selektiivisimpiä GC-kolonneja.⁷¹

Mielenkiintoinen vaihtoehto perinteiselle stationäärifaasille ovat nanostationäärifaasi (NSP) -kolonnit. Vuonna 2008 niitä kehitettiin soveltumaan US EPAN vaatimusten mukaisiin PAH-analyyseihin. NSP-kolonneissa siloksaanirunkoon on liitetty metyyli- ja fenyyli-ryhmiä, eli niiden koostumus on sama kuin perinteisillä stationäärifaaseilla, mutta erona on pienempi molekyyli-paino ja molekyylien koko sekä lyhyemmät metyyli-fenyyli-polysiloksaani-ketjut.

NSP-kolonnit ovat stabiileja ja erittäin selektiivisiä PAH-yhdisteille. Kun käytetään mikrohuokoisia kolonneja, voidaan analyysi suorittaa erittäin nopeasti: PAH(16) yhdisteet erottuvat toisistaan alle 6 minuutissa. NSP-kolonnit ovat rakenteeltaan erittäin kestäviä, nopean analyysin lisäksi tämä näkyy muun muassa korkeana lämpötilastabiilisuutena. Nanokokoisessa

metyyli-fenyli-polysiloksaani -faasissa on enemmän kemiallisesti aktiivisia sidoksen paikkoja kuin suuremmassa vastaavassa, mikä nostaa lämmönsietokykyä.⁷²

7.5 Lämpötilaohjelmointi

Kolonne on GC-laitteessa kolonniuunissa, joka lämmittää kolonna. Yhdisteiden erottumiseen voidaan vaikuttaa kolonniuunin lämpötilaohjelmoinnin avulla. Lämpötilaohjelmoinnilla kolonniuunin lämpötilaa nostetaan tietyllä jyrkkyydellä. Vakiolämpötilassa suoritettua analyysia kutsutaan isotermiseksi analyysiksi. Siinä retentioaika kasvaa logaritmisesti hiilten lukumäärän kasvaessa.⁷⁰ Tästä syystä isotermistä analyysiä tehdään kaasukromatografilla hyvin harvoin ja silloinkin vain näytteille, joilla on kapea kiehumispistealue. Lämpötilaohjelmoinnilla retentioajat kasvavat lineaarisesti hiilten lukumäärän kasvaessa, mikä tekee siitä paremman analyysitavan.⁷⁰ Tällöin pystytään myös analysoimaan näytteitä, joilla on laajempi kiehumispistealue, eli näytteiden komponenttien kiehumispisteiden ero on suuri. Lämpötilaramppien välillä voi olla myös vakiolämpötilan jaksoja. Kun lämpötilaa nostetaan jyrkemmin, yhdisteiden piikit siirtyvät kromatogrammissa vasemmalle eli lähemmäs toisiaan. Toisin sanoen yhdisteiden väliset retentioajat pienenevät.

7.6 Detektointi

Kaasukromatografiin liitetään detektori, jonka tehtävä on havaita kolonnista eluoituvien yhdisteiden aiheuttamia kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien muutoksia. Detektorit eivät siis pysty suoraan tunnistamaan yhdisteitä, vaan ne tunnistavat analyytin aiheuttamia muutoksia mitattavassa vasteessa, josta muodostetaan kromatogrammi. Vasteen nousut eli kromatogrammin piikit tunnistetaan vertaamalla niitä kirjastoon tai tunnettuihin retentioaikoihin. Jotkin detektorit reagoivat kaikkiin puhtaasta kantajakaasusta poikkeaviin yhdisteisiin, kun taas osa on selektiivisempiä tietyille yhdisteryhmille.⁶² Seuraavassa kappaleessa esitellään PAH- ja PCB-yhdisteiden tutkimuksessa yleisimmin käytetty detektori, massaspektrometri.

8.6.1 Massaspektrometri

PAH- ja PCB-yhdisteiden analyysissä käytetään usein niin kutsuttua massaselektiivistä detektointia eli massaspektrometriä, joka mittaa yhdisteistä muodostuneiden ionien massan ja niiden varausten välistä suhdetta yksikössä m/z .⁷³

Massaspektrometrin ensimmäinen osa on ionisaatiokammio. Ionisaatio on välttämätön vaihe yhdisteen liikkuvuuden ja mittauksen kannalta, koska massaspektrometri mittaa vain varautuneita yhdisteitä. Ionisaation ensin tapahduttua voidaan analyyttien liike laitteen sisällä havaita ja ohjata halutusti. Ionisaatiokammiossa on kaksi filamenttilankaa. Filamenttilangassa kulkee sähkövirta, jolloin siitä emittoituu elektroneita. Elektronit syöksyvät ionisaatiokammioon, jossa ne törmäävät kolonnilta tuleviin molekyyliin. Törmäyksen seurauksena molekyyliin tulee positiivinen varaus ja niiden sidokset saattavat katkeilla. Eri yhdisteillä on erilainen taipumus hajota elektronipommituksessa, esimerkiksi haarautuneet rakenteet eivät hajoa yhtä paljon kuin suoraketjuiset. Yhdiste hajoaa aina sille ominaisesti tiettyihin osiin. Filamenttilangan sähkövirtaa voidaan muuttaa, mitä korkeampi se on, sitä enemmän törmäilyä. Törmäilyn kasvaessa herkkyys paranee. Filamenttilanka kuluu ja rikkoutuu nopeammin, mitä kovempaa virtaa käytetään.⁷³

Massaspektrometrin osien välissä on linssipakka, jonka tehtävä on fokusoida ionisuihku jännitteen avulla mahdollisimman tiiviiksi. Linssin keskellä on reikä, jonka läpi suihku kulkee. Laitteen virittäminen eli tuunaus muuttaa linssipakan kaikki jännitteet, jolloin ionisuihkun fokusointi muuttuu eikä vanha kalibrointi enää vastaa uusia arvoja. Myös detektorin jännite muuttuu autotunen yhteydessä. Autotune tarkoittaa, että GC-MS ajetaan ohjelma, jolla laite testaa itse itsensä ja muodostaa siitä raportin. Autotunella voidaan vaikuttaa muun muassa massaspektrometrin herkkyyteen.⁷³

Seuraava vaihe massaspektrometrissä on muodostuneiden varautuneiden yhdisteiden kulkeutuminen analysaattorille, jonka tehtävänä on erotella keskenään eri massaiset osat toisistaan. Analysaattoreita on useita erilaisia. Ne jaotellaan sähköstaattisiin sektorianalysaattoreihin, magneettisektori-, kvadrupoli- ja lentoaika-analysaattoreihin, sekä Fourier-muunnosta hyödyntäviin ioniloukku- ja ionisyklotroniresonanssilaitteisiin. Erilaisten analysaattoreiden toiminta perustuu ionien liike-energian, liikemäärien, lentoradan vakauden ja liikenopeuden eroihin sekä resonanssitaajuuksien eroihin.⁷³

Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan lähemmin kahta eniten käytettyä analysaattoria, kvadrupolia ja Orbitrappia sekä tandem massaspektrometria. Muita listattuja analysaattoreita käytetään lähinnä akateemisessa tutkimuksessa.

8.6.1.1 Kvadrupoli -analysaattori

Ionien erottelu m/z suhteen mukaan kvadrupoli-analysaattorissa perustuu liikeratojen stabiilisuuteen värähtelevissä sähkökentissä. Kvadrupolianalysaattorissa on neljä sauvaa, joiden edessä oleva karkoitinelektrodi (repelleri) työntää ioneiksi hajonneet yhdisteet sauvojen muodostaman tilan sisälle. Vastakkaisiin kvadrupolisauvoihin johdetaan samaa jännitettä, jotka säädetään niin, että ionisoituneet yhdisteet tai niiden kappaleet pääsevät sauvojen sisälle vain yksi kerrallaan. Toiseen kvadrupolisauvopariin johdetaan tasavirtaa (DC) ja toiseen pariin radiotaajuus/suurvirtaa (RF). RF päästää läpi laajemmin eri ioneja, kun DC on selektiivisempi tietyille m/z -suhteille. Kun virtoja kasvatetaan tasaisesti muuttamatta niiden suhdetta toisiinsa, massa-alue voidaan käydä läpi siten, että ionit siirtyvät eteenpäin kasvavan m/z -suhteen mukaisesti. Tällöin saadaan massaspektri. Massaspektrometrillä voidaan valita joko scan- eli pyyhkäisymittaus tai selected ion monitor (SIM) mittaus. Scan-mittauksessa valitaan aloitus- ja lopetusaika, jolloin analyytit pääsevät kvadrupoliauvojen väliin. SIM- mittauksessa määritellään mitä ioneja halutaan mitata, jolloin turhia ioneja ei mitata ja herkkyys paranee 10-100 kertaisesti taustakohinan pienentyessä.⁷⁴

8.6.1.2 Orbitrap

Orbitrap on vuonna 2005 markkinoille tullut, täysin uuteen konseptiin perustuva elektrostaattinen ioniloukku. Orbitrapilla massaspektri saavutetaan muuttamalla ionien liike Fourierin muunnoksen avulla m/z -suhteeksi. Fourierin muunnos on matematiikassa käytetty jatkuva integraalimuunnos.⁷⁵ Markkinoille tullessaan Orbitrap-analysaattori herätti suurta kiinnostusta esimerkiksi korkean resoluution, joka 100 kertaa quadrupolia parempi, massan tarkkuuden ja useiden muiden ominaisuuksiensa ansiosta. Se pystyy mittaamaan myös painavat ja moniasteisesti varautuneet molekyylit.⁷⁶

Orbitrap-analysaattorin rakenne koostuu kahdesta elektrodista. Ulompi elektrodi on tynnyrin mallinen ja sen sisällä oleva toinen elektrodi keskiakselimainen. Ulompi elektrodi on jaettu

kahteen osaan, joista toinen virittää elektronit ja toinen toimii detektorina. Elektrodienvälissä on vakuuissa oleva kammio, jossa ionit liikkuvat. Ionien liike voi olla pyörivää, aksiaalista tai vertikaalista. Liikkeen taajuus kertoo, kuinka lujaa ioni pyörii tai miten lähellä elektrodeja se käy. Harmoninen liike keskiakselin suuntaisesti on ainoa, mitä Orbitrapilla mitataan. Sen liikkeen taajuudesta saadaan johdettua m/z -suhde ulomman Orbitrap elektrodin antaman kuvavirran (image current) ja Fourierin muunnoksen avulla. Aksiaalinen liike on ainoa, joka on täysin riippumaton ionien energiasta ja niiden levittäytymisestä kammiossa. Ennen Orbitrapia samantyylistä tekniikkaa käytettiin Kingdon -trapissa, joka on kehitetty 1923. Sen käyttäminen yksin johtaa kuitenkin huonoon resoluutioon, koska mitattuun ionin pyörimisen taajuuteen vaikuttavat vahvasti ionin nopeus ja koko.⁷⁵

Joissain tapauksissa käytetään massaselektiivistä epästabiiliustilaa (MSI), joka toimii kuten perinteiset menetelmät esimerkiksi kvadrupoli-analyysaattorit. MSI irrottaa ionit ja kerää ne detektorille. Sitä voidaan käyttää esimerkiksi silloin, kun halutaan varastoida ionit myöhempää analyysia varten.⁷⁶

8.6.1.3 Tandem MS

Tandem massaspektrometria (MS/MS)⁷⁷ on tekniikka, joka on kehitetty 1960-luvulla positiivisten ionien ja pienten molekyylien välisiä varauksen vaihdoksia aiheuttavia törmäyksiä tutkittaessa.⁷⁸ MS/MS-tekniikkaa käytetään, kun analysoidaan näytteitä, joissa on heterogeeninen tausta ja vain pieni pitoisuus tutkittua ainetta tai kun on kyseessä kohdistamaton analyysi. Heterogeenisen taustan takia mitattuja ioneja ei voida liittää yhdisteisiin yksinkertaisen massaspektrometrin avulla, koska useista eri yhdisteistä syntyy samoja ioneja. Sen vuoksi on ensin valittava oikeat ionit. Nimensä mukaisesti MS/MS koostuu kahdesta massaspektrometrinä yksissä kuorissa.

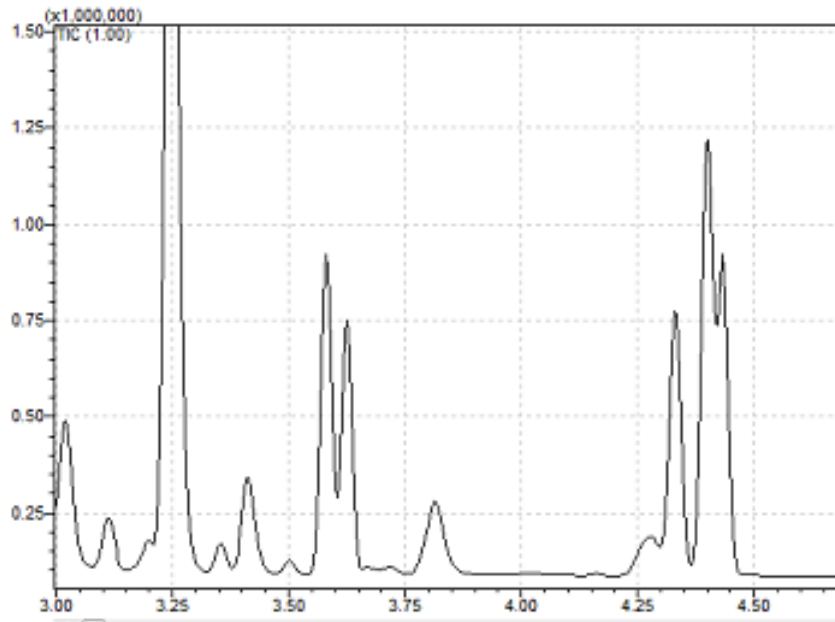
MS/MS voidaan jakaa kolmeen osaan: ensimmäinen MS, fragmentointi ja toinen MS. Ensin analyytit ionisoidaan kuten MS:llä, jonka jälkeen ne ohjataan tandem massan ensimmäiselle massaspektrometrille. Sitä kutsutaan ionin valitsijaksi, koska se erottelee ionien joukosta vain halutun m/z osan, jonka se päästää läpi. Ensimmäisenä osana käytetään yleisesti kvadrupoli-analyysaattoria, koska se kykenee erottelemaan ionit toisistaan. Myös ioniloukkuanalyysaattori pystyy erottelemaan ionit, mutta se on vähemmän käytetty kuin kvadrupoli-analyysaattori.⁷⁷

Valitut ionit kulkeutuvat osaan, jonka tarkoitus on fragmentoida eli paloittaa ne. Fragmentointi voidaan tehdä kahdella tavalla: törmäyksen aiheuttamalla fragmentoitumisella (dissosiaatio) (CID) tai elektroninsiirtoon perustuvalla fragmentoitumisella (ETD). CID:n törmäilykammioon johdetaan inerttiä kaasua, esimerkiksi heliumia. Törmäilykammioon luodaan jännite, joka liikuttaa sinne tulevia ioneja nopeasti ympäri kammiota. Liikkuessaan ionit törmäävät kaasumolekyyleihin. Törmäysten voimasta ionien energia kasvaa, kunnes ionin heikoin sidos hajoaa sen voimasta. Ionin hajottua, sen osat jatkavat törmäilyä ja hajoavat mahdollisesti pienemmiksi ioneiksi. Toisessa vaihtoehdossa ETD:ssä on samanlainen törmäilykammio kuin CID:ssä, mutta kaasun sijasta kammioon johdetaan elektroneja. Kun positiivisesti varautunut ioni saapuu kammioon, vetävät ne elektronin kanssa toisiaan puoleensa. Niiden törmätessä toisiinsa hajoaa ioni välittömästi törmäyskohdasta. ETD ei sovi matalasti varautuneille ioneille, koska jos ionin varaus on vain +1, tulee siitä neutraali molekyyli, jolloin sitä ei enää kyetä havaitsemaan. ETD fragmentointitekniikka soveltuu siis vain korkeasti varautuneille ioneille.⁷⁷

Fragmentoinnin jälkeen ionien fragmentit voidaan analysoida normaalisti millä tahansa massa-analysaattorilla. Usein molemmat massa-analysaattorit ovat kvadrupolityyppisiä, jolloin laitetta kutsutaan nimellä triple quadrupole.⁷⁷

7.7 Kromatogrammi ja tulosten tulkinta

Tässä kappaleessa käydään läpi kaasukromatografilla tehdyn analyysin tulosten esitystapaa ja niiden tulkintaa. Detektorit eivät pysty tekemään analyysia, vaan ne aikaansaavat muutoksia vasteessa, jotka taltioidaan kromatogrammiksi. Kromatogrammi muodostetaan retentioajan, eli kolonnin läpäisyyn kestäneen ajan ja detektorin vasteen suhteena. Tavoitteena on saada jokaiselle analysoitavalle yhdisteelle oma siisti piikkinsä, joka on erottunut muista piikeistä. Kuvassa 1 on esitetty esimerkki kromatogrammista.



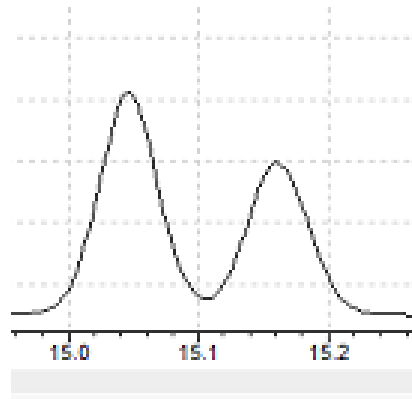
Kuva 1. Kromatogrammi (kuva R. Lampola)

Kvalitatiivisessa analyysissä yhdisteiden piikit identifioidaan retentioaikojen perusteella tai vertaamalla kromatogrammia mahdolliseen kirjastoon. Kvantitatiivisen analyysin tekemiseen kaasukromatografilla vaaditaan sisäisten standardien käyttöä. Sisäistä standardia, joka on analyytin kaltainen, lisätään tunnettu pitoisuus näytteisiin ja kalibrointiliuoksiin. Sitä tarkkailemalla voidaan laskea analyyttien pitoisuus näytteessä. Tämä edellyttää, että analyytit ja sisäisenä standardina käytetty yhdiste käyttäytyvät samalla tavoin kolonnin stationäärifaasin kanssa ja että niiden retentioaika on samaa suuruusluokkaa.⁷⁰

Seuraavissa kappaleissa käydään läpi kromatografisen analyysin tuloksille ominaisia asioita.

8.7.1 Resoluutio

Erottumisen onnistumista määrittää resoluutio, joka tarkoittaa kahden piikin välistä erottumista laskettuna kantojen keskimääräisten leveyksien perusteella. Kuvassa 2 on esitetty lähes pohjaviivan asti oleva resoluutio piikkien välillä.



Kuva 2. Lähes pohjaviivaerottuminen (kuva R. Lampola).

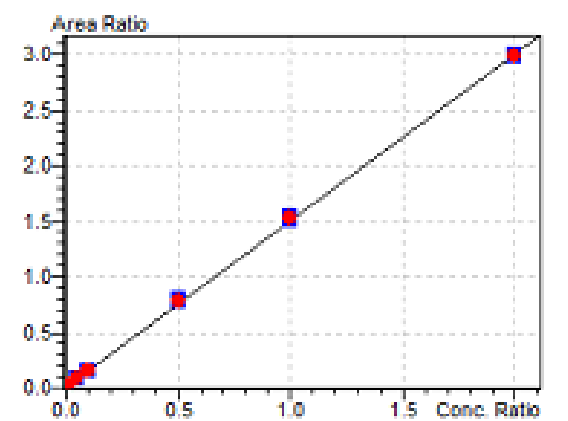
Ihanteellinen resoluutio on 1,5, jolloin piikit erottuvat täysin pohjaviivaan asti, mutta analyysiaika ei turhaan pitene. Kaava 1 esittää resoluutioon vaikuttavat tekijät.⁶⁴

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \left[\frac{\alpha-1}{\alpha} \right] \times \left[\frac{k}{1+k} \right] \quad (1)$$

Kaavan 1 ensimmäinen termi eli erotustehokkuus $\left(\frac{\sqrt{N}}{4}\right)$, viittaa piikkien leveyteen. Mitä kapeampia piikkejä voidaan saada, sitä korkeampi resoluutio on. Termiin voidaan vaikuttaa esimerkiksi kolonnin valinnalla ja kantajakaasun virtausnopeutta muuttamalla. Toinen termi on selektiivisyys $\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)$, joka liittyy piikkien väliin jäävän tilan leveyteen. Mitä pidempi se on, sitä parempi resoluutio voidaan saavuttaa. Selektiivisyyteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi kolonnin stationäärifaasin valinnalla. Viimeinen eli kolmas termi on retentioaika $\left(\frac{k}{1+k}\right)$. Tiettyyn pisteeseen asti pidempi retentioaika parantaa resoluutiosta, koska yhdisteillä on enemmän aikaa erottua toisistaan kolonnissa. Tähän vaikuttaa muun muassa kolonnin lämpötilaohjelma. Retentiotekijä (K) on suhde analyytin stationäärifaasissa ja liikkuvassa faasissa viettämien aikojen välillä. K ilmaisee stationäärifaasin kykyä pidättää analyyttejä. Resoluutio kasvaa eniten, kun K on välillä kahdesta kymmeneen. Kymmenen jälkeen resoluutio vakioituu.⁶⁴

8.7.2 Kalibrointi

Kaasukromatografi on kalibroitava standardiliuoksilla säännöllisesti, jotta tiedetään detektorin antaman vasteen suhde näytteen pitoisuuteen. Kalibroinnin avulla tarkastellaan paljon muutakin kuin detektorin antamaa vastetta: Kaikkien detektoreiden, ihmisen silmistä aina uusimpiin teknisiin innovaatioihin, mittausalue on rajallinen. Dynaaminen mittausalue on pitoisuusalue, jolla laite kykenee antamaan järkeväen muutoksen vasteessa näytteen pitoisuuden muuttuessa. Alue alkaa nolasta ja päättyy siihen pisteeseen, kun signaali vakioituu pitoisuuden noustessa. Lineaarinen mittausalue on alue, jolla vaste kasvaa lineaarisesti. Yhdessä nämä mittausalueet muodostavat S-kirjaimen muotoisen kuvaajan, josta vain lineaarinen osa antaa luotettavan vastauksen.⁶² Kuvassa 3 on esitetty lineaarinen 6 pisteen kalibrointisuora.



Kuva 3. Lineaarinen kalibrointisuora (kuva R. Lampola).

Kalibrointisuora valmistetaan mittaamalla vähintään kolme eri standardiliuosta, jotka muodostavat suoran tasaisin välimatkoin. Ihanteellisessa kalibrointisuorassa pisteitä on 5 kappaletta. Kalibrointipisteet tulee asettaa tasaisesti näytteiden pitoisuuksien mukaan, kuitenkin siten että lineaarisen mittausalueen rajoja ylitetään. Se varmistetaan laskemalla kalibrointisuoran korrelaatiokerroin (R-arvo). Arvon tulee olla mahdollisimman lähellä yhtä, arvon ollessa yksi kaikki kalibrointipisteet olisivat täydellisesti linjassa toistensa kanssa. Käytännössä tämä harvoin toteutuu.

8.7.3 Toteamis- ja määritysrajat

Toteamisraja (LOD) ja määritysraja (LOQ) ovat kaksi keskeistä käsitettä kvantitatiivisessa analytiikassa. LOD määrittää sen, milloin detektorin antaman vasteen voidaan katsoa johtuvan analyytistä. LOD kertoo sen, milloin analyytin määrästä näytteessä pystytään antamaan

luotettava arvio. Niitä voidaan mitata kromatografiassa monin eri tavoin. Ongelmana LOD ja LOQ määrittämisessä on, että määrittämissä riippuen saadaan hyvin vaihtelevia tuloksia. Tässä tutkielmassa tarkastellaan kolmea eri tapaa rajojen määrittämiseen, jotka ovat signaali-kohinasuhde, määrittäminen nollan avulla sekä lineaarinen regressio. Nämä kolme ovat The International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH) määrittämiä, mutta myös muut tavat LOD ja LOQ määrittämiseen voivat olla hyväksyttäviä.⁷⁹

Signaali-kohinasuhdetta käytettäessä määrittämissärajat lasketaan vertailemalla matalapitoisten näytteiden antamia piikkejä nollanäytteen pohjaviivan vaihteluun. Vertailun perusteella määritetään matalin pitoisuus, joka voidaan luotettavasti havainnoida. Yleensä luotettavana arviona LOD arvosta on pidetty 3-2:1 ja LOQ arvosta 10:1. Signaali-kohinasuhteen tarkastelun lisäksi on mahdollista arvioida LOD ja LOQ arvoja laskennallisemmin keskihajonnan avulla.⁷⁹ LOD ja LOQ lasketaan kaavoilla 2 ja 3.

$$LOD = \frac{3,3 x}{s} \quad (2)$$

$$LOQ = \frac{10 x}{s} \quad (3)$$

joissa

x on analyytin antaman vasteen keskihajonta

S on kalibrointisuoran kulmakerroin

X voidaan arvioida esimerkiksi useiden nolla määrittämissä keskihajontana tai kalibrointisuoran avulla. Kalibrointisuorataarkastelua varten on tehtävä suora, jossa on pisteitä lähellä oletettua LOQ-arvoa. Keskihajonta määritetään joko regressiosuoran hajonnasta tai y-akselin leikkauspisteiden hajonnasta.⁷⁹

KOKEELLINEN OSA

8 Tutkimuksen tavoite

Tämän tutkielman kokeellisessa osassa on tarkoitus optimoida bestLab Oy:n PAH- ja PCB-menetelmät. Menetelmillä analysoitavat näytteet ovat rakennusmateriaaleja.

9 PAH-menetelmä

Tässä tutkielmassa optimoitu PAH-menetelmä perustuu standardiin SFS-EN 15527 (2008)²⁵. Menetelmä on Suomalaisen Akkreditointipalvelun (FINAS) akkreditoima. Analysoitavat yhdisteet ovat US EPA:n PAH(16) -listassa mainitut yhdisteet. PAH(16)-luku on saadaan kun kaikkien listan yhdisteiden tulokset lasketaan yhteen.

10 PCB-menetelmä

Tässä tutkielmassa optimoitu PCB-menetelmä perustuu standardiin SFS-EN 15308:2016²⁶. Menetelmä on FINAS akkreditoitu. Tutkimuksessa ja validoinnissa mitattiin seitsemää PCB yhdistettä. PCB[7] on mitattujen yhdisteiden pitoisuuksien summa. Koska tämä on vain 13-30% todellisesta PCB-yhdisteiden määrästä, kerrotaan PCB[7] -arvo viidellä.

11 Yhteenveto

PAH- ja PCB-yhdisteiden analysointi rakennusmateriaaleista on tärkeää, koska kroonisessa altistuksessa ne voivat aiheuttaa muun muassa syöpää ja muita sairauksia. Kroonisesta altistumisesta kärsivät erityisesti työnsä puolesta altistuvat henkilöt esimerkiksi purkajat. PAH-yhdisteet voivat myös aiheuttaa hajuhaittoja rakennuksissa. Analysointi on tärkeää myös jätteiden oikean käsittelyn kannalta. Molemmat yhdisteryhmät ovat luonnossa pysyviä ja erityisesti PCB-yhdisteet ympäristömyrkkyjä.

Tutkielman kokeellinen osa suoritettiin yhteistyössä bestLab Oy:n kanssa. Tutkimuksen tarkoituksena oli optimoida PAH- ja PCB-menetelmät, josta saatiin hyviä tuloksia.

Tutkielmalla saavutetuilla tuloksilla on selkeää vaikutusta yrityksen kasvumahdollisuuksiin, koska tulokset mahdollistavat näytemäärän kasvattamisen ilman lisähankintoja. Tutkielman teon aikana opittiin ymmärtämään paremmin PAH- ja PCB-yhdisteiden analysoinnin problematiikkaa niin käytännössä kuin teoreettisestikin kirjallisen tarkastelun kautta.

12 Kirjallisuusluettelo

1. Abdel-Shafy, H. I. ja Mansour, M. S. M., A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egypt. J. Pet.*, **2016**, 25, 107–123.
2. Komulainen, J.; Huttunen, J. ja Sääntti, J., Haitalliset aineet rakennuksissa ja niiden hallinta. Teoksessa: Komulainen, J.; Huttunen, J. ja Sääntti, J. (toim.), *Rakentajan kalenteri 2011*, Rakennustietosäätiö RTS, Rakennustieto, Rakennusmestarit ja Insinöörit AMK RKL ry, 2011.
3. Meador, J. P., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Teoksessa: *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set*, USE EPA Office of Solid, Washington DC, 2008, ss. 2881–2891.
4. Andersson, J. T. ja Achten, C., Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes, *Polycycl. Aromat. Compd.*, **2015**, 35, 330–354.
5. PHE Centre for Radiation, C. and E. H., Polycyclic aromatic hydrocarbons (Benzo[a]pyrene) - Toxicological Overview, **2008**, 10.
6. Työterveyslaitos, PAH-yhdisteiden tavoitetasoperustelumuistio, <https://www.ttl.fi/wp-content/uploads/2019/01/pah-yhdisteet-tavoitetaso.pdf> (12.1.2020).
7. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, World Health Organization, 1998.
8. Boström, C. E.; Gerde, P.; Hanberg, A.; Jernström, B.; Johansson, C.; Kyrklund, T.; Rannug, A.; Törnqvist, M.; Victorin, K. ja Westerholm, R., Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air, *Environ. Health Perspect.*, **2002**, 110, 451–488.
9. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) | US EPA, <https://www.epa.gov/pcbs> (10.5.2020).
10. FINLEX® - Säädökset alkuperäisinä: Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa annetun valtioneuvoston asetuksen liitteiden muuttamisesta 403/2009.
11. EN 12766-2:2001 Petroleum products and used oils - Determination of PCBs and related products - Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content.
12. Jepson, P. D.; Deaville, R.; Barber, J. L.; Aguilar, À.; Borrell, A.; Murphy, S.; Barry, J.; Brownlow, A.; Barnett, J.; Berrow, S.; Cunningham, A. A.; Davison, N. J.; Ten Doeschate, M.; Esteban, R.; Ferreira, M.; Foote, A. D.; Genov, T.; Giménez, J.; Loveridge, J.; Llavona, Á.; Martin, V.; Maxwell, D. L.; Papachlimitzou, A.; Penrose, R.; Perkins, M. W.; Smith, B.; De Stephanis, R.; Tregenza, N.; Verborgh, P.; Fernandez, A. ja Law, R. J., PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 1–17.
13. Longnecker, M. P.; Rogan, W. J. ja Lucier, G., The Human health effects of DDT and PCBs and an overview of organochlorines in public health, *Annu. Rev. Public Heal.*, **1997**, 18, 211–244.
14. Pyy, V. ja Lyly, O., PCB elementtitalojen saumaussmassoissa ja pihojen maaperässä, *Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen Julk.*, **1998**, 10.
15. Kreosootin käytön rajoitukset - Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes), <https://tukes.fi/kemikaalit/biosidit/kreosootin-kayton-rajoitukset> (3.2.2020).
16. EUR-Lex - 02006R1907-20140410 - EN - EUR-Lex, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1907-20140410> (3.2.2020).

17. Jartun, M.; Ottesen, R. T.; Steinnes, E. ja Volden, T., Painted surfaces - Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment, *Environ. Pollut.*, **2009**, *157*, 295–302.
18. Grossman, E., Nonlegacy PCBs: pigment manufacturing by-products get a second look, *Environ. Health Perspect.*, **2013**, *121*, 86–93.
19. Institut für angewandte Umweltforschung, *PCB-belastung in Gebäuden. Erkennen, Bewerten, Sanieren.*, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, Berliini, 1995.
20. Tuuhkanen, T.; Kuusisto, S.; Lindroos, O.; Palukka, T.; Hellman, S.; Priha, E. ja Rantio, T., PCB-yhdisteet rakennuksissa ja niiden saneeraamisen aiheuttamien työhygieenisten riskien vähentäminen, 2007.
21. Rautapää, J., The use of PCB compounds in Finland, *Kem. Teoll.* , **1972**, *29*, 526–528.
22. Ratu 82-0381 Kivihiilipikeä sisältävien rakenteiden purku. Osastointimenetelmä. Menetelmät, [https://kortistot.rakennustieto.fi/kortit/Ratu 82-0381](https://kortistot.rakennustieto.fi/kortit/Ratu%2082-0381) (15.3.2020).
23. Ratu 82-0382 PCB:tä ja lyijyä sisältävien saumaussmassojen purku. Menetelmät, [https://kortistot.rakennustieto.fi/kortit/Ratu 82-0382](https://kortistot.rakennustieto.fi/kortit/Ratu%2082-0382) (15.3.2020).
24. Oy SUTUAS OÜ, Asbesti- ja haitta-ainekartoittajan kurssi (AHA) , **2020**.
25. SFS-EN 15527 Characterization of waste. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in waste using gas chromatography mass spectrometry (GC/MS), **2009**.
26. SFS-EN 15308:2016 Characterization of waste. Determination of selected polychlorinated biphenyls (PCB) in solid waste by gas chromatography with electron capture or mass spectrometric detection, **2016**.
27. Majors, R. E., Modern Technique for the Extraction of Solid Materials - An Update, *LCGC North Am.*, **2006**, *24*, 648–660.
28. Saim, N.; Dean, J. R.; Abdullah, M. P. ja Zakaria, Z., Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction, *J. Chromatogr. A*, **1997**, *791*, 361–366.
29. 12 Principles of Green Chemistry - American Chemical Society, <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html> (5.6.2020).
30. Randall, E. L., Improved Method for Fat and Oil Analysis by a New Process of Extraction, *J. AOAC Int.*, **1974**, *57*, 1165–1168.
31. Sun, F.; Littlejohn, D. ja David Gibson, M., Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection, *Anal. Chim. Acta*, **1998**, *364*, 1–11.
32. Sporning, S.; Bøwadt, S.; Svensmark, B. ja Björklund, E., Comprehensive comparison of classic Soxhlet extraction with Soxtec extraction, ultrasonication extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil, *J. Chromatogr. A*, **2005**, *1090*, 1–9.
33. Richter, B. E.; Ezzell, J. L.; Felix, D.; Roberts, K. A. ja Later, D. W., An accelerated solvent extraction system for rapid preparation of environmental organic compounds in soil, *Am. Lab.*, **1995**, *27*, 24–28.

34. Alvarez-Rivera, G.; Bueno, M.; Ballesteros-Vivas, D.; Mendiola, J. A. ja Ibañez, E., Pressurized Liquid Extraction. Teoksessa: *Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, 2020, ss. 375–398.
35. Hawthorne, S. B.; Yang, Y. ja Miller, D. J., Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids with Sub- and Supercritical Water, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 2912–2920.
36. Hawthorne, S. ja Miller, D., Extraction and Recovery of Organic Pollutants from Environmental Solids and Tenax-GC Using Supercritical CO₂, *J. Chromatogr. Sci.*, **1986**, *24*, 258–264.
37. Langenfeld, J. J.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J. ja Pawliszyn, J., Effects of temperature and pressure on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 338–344.
38. Berg, B. E.; Lund, H. S.; Kringstad, A. ja Kvernheim, A. L., Routine analysis of hydrocarbons, PCB and PAH in marine sediments using supercritical CO₂ extraction, *Chemosphere*, **1999**, *38*, 587–599.
39. Llompart, M.; Celeiro, M. ja Dagnac, T., Microwave-assisted extraction of pharmaceuticals, personal care products and industrial contaminants in the environment, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **2019**, *116*, 136–150.
40. Abu-Samra, A.; Morris, J. S. ja Koirtiyohann, S. R., Wet Ashing of Some Biological Samples in a Microwave Oven, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1475–1477.
41. Ganzler, K.; Salgó, A. ja Valkó, K., Microwave extraction. A novel sample preparation method for chromatography, *J. Chromatogr. A*, **1986**, *371*, 299–306.
42. Llompart, M.; Garcia-Jares, C. ja Celeiro, M., Extraction - Microwave-Assisted Extraction. Teoksessa: *Encyclopedia of Analytical Science: Kolmas painos*, Elsevier, 2019, ss. 67–77.
43. Tiwari, B. K., Ultrasound: A clean, green extraction technology, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **2015**, *71*, 100–109.
44. Chemat, F.; Rombaut, N.; Sicaire, A. G.; Meullemiestre, A.; Fabiano-Tixier, A. S. ja Abert-Vian, M., Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review, *Ultrason. Sonochem.*, **2017**, *34*, 540–560.
45. Chemat, F.; Tomao, V. ja Virost, M., Ultrasound-Assisted Extraction in Food Analysis. Teoksessa: Otlis, S. (toim.), *Handbook of food analysis instruments*, CRC Press, Boca Raton, 2009, ss. 85–99.
46. Errekato, A.; Prieto, A.; Zuloaga, O.; Usobiaga, A.; Etxebarria, N. ja Fernández, L. A., Simultaneous extraction of several persistent organic pollutants in sediment using focused ultrasonic solid-liquid extraction, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, *392*, 1471–1478.
47. QuEChERS, <https://www.quechers.com/index.php?nav1o=2&nav2o=1&nav3o=0> (10.5.2020).
48. Vera, J.; Correia-Sa, L.; Paiga, P.; Braganca, I.; Fernandes, V.; Domingues, V. ja Delerue-Matos, C., QuEChERS and soil analysis. An Overview, *Sample Prep.*, **2013**, *1*.
49. Ben Salem, F.; Ben Said, O.; Duran, R. ja Monperrus, M., Validation of an Adapted QuEChERS Method for the Simultaneous Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Sediment by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2016**, *96*, 678–684.
50. Cvetkovic, J. S.; Mitic, V. D.; Stankov Jovanovic, V. P.; Dimitrijevic, M. V.; Petrovic, G. M.; Nikolic-Mandic, S. D. ja Stojanovic, G. S., Optimization of the QuEChERS extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Methods*, **2016**, *8*, 1711–1720.

51. Song, Y. F.; Jing, X.; Fleischmann, S. ja Wilke, B. M., Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments, *Chemosphere*, **2002**, *48*, 993–1001.
52. Hawthorne, S. B.; Grabanski, C. B.; Martin, E. ja Miller, D. J., Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: Recovery, selectivity and effects on sample matrix, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *892*, 421–433.
53. Yang, Y.; Gharaibeh, A.; Hawthorne, S. B. ja Miller, D. J., Combined Temperature/Modifier Effects on Supercritical CO₂ Extraction Efficiencies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Samples, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 641–646.
54. Schantz, M. M.; Bøwadt, S.; Benner, B. A.; Wise, S. A. ja Hawthorne, S. B., Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in environmental matrix standard reference materials, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *816*, 213–220.
55. Sun, F.; Littlejohn, D. ja David Gibson, M., Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection, *Anal. Chim. Acta*, **1998**, *364*, 1–11.
56. EPA Method 3546: Microwave extraction, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3546.pdf> (26.2.2020).
57. Poole, C. F., Solvent selection for liquid-phase extraction. Teoksessa: *Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, 2020, ss. 45–89.
58. Bulletin 910: Guide to solid phase extraction, Sigma-Aldrich Co., 1998.
59. Posyniak, A.; Zmudzki, J. ja Mitrowska, K., Dispersive solid-phase extraction for the determination of sulfonamides in chicken muscle by liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, **2005**, *1087*, 259–264.
60. Nikolic, J. S.; Stankov Jovanovic, V. P.; Dimitrijevic, M. V.; Cvetkovic, D. J.; Stanojevic, L. P.; Nikolic, L. B. ja Mitic, V. D., Dispersive solid-phase extraction clean up combined with Soxhlet extraction for the determination of 16 PAHs in soil samples by GC-MS, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2017**, *97*, 112–123.
61. Lamb, A.; Ladak, A.; English, C.; Rattray, C. ja Cojocariu, C., Simultaneous routine GC-MS analysis of PCBs, PAHs, and their derivatives in soil using modified QuEChERS methodology, Runcorn, UK, 2019.
62. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 8. painos, W.H. Freeman & Co Ltd, New York, USA, 2010.
63. Provoost, L., Multi-residue Analysis of PAHs, PCBs and OCPs on an Agilent J & W FactorFour VF-5ms GC Column, <https://cdn.technologynetworks.com/TN/Resources/PDF/agilent1.pdf> (10.5.2020).
64. Jernberg, J., Kaasukromatografian peruskoulutus, Berner Oy, 2019.
65. Grob, K., *Split and Splitless Injection In Capillary Gas Chromatography*, 3. painos, Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg, Saksa, 1993.
66. Proton OnSite White Paper Series: The Effects of Hydrogen Purity on GC Analysis and Column Life, [https://www.protononsite.com/sites/default/files/2016-08/The Effects of Hydrogen.pdf](https://www.protononsite.com/sites/default/files/2016-08/The%20Effects%20of%20Hydrogen.pdf)

- (30.4.2020).
67. BLM reaps windfall from FY 2019 Helium Auction | News | gasworld, <https://www.gasworld.com/blm-reaps-windfall-from-fy-2019-helium-auction/2015344.article> (22.4.2020).
 68. Buy Helium Gas Cylinders, Tanks & Canisters Online | BOC UK Shop, <https://www.boconline.co.uk/shop/en/uk/gas-a-z/helium-cylinders> (5.2.2020).
 69. Helium shortage: "Prices just keep going up and up" - BBC News, <https://www.bbc.com/news/business-49715838> (5.2.2020).
 70. Grob, R. L. ja Barry, E. F., Toim., *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2004.
 71. Selecting a GC Column by a Specific Stationary Phase | Sigma-Aldrich, https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical-applications/gc/select-proper-stationary-phase-gc.html?gclid=EAIaIQobChMI5KOar-DT5wIVyeWaCh06zAjBEAAYASAAEgLEZfD_BwE (15.2.2020).
 72. Britten, A. J. ja Naikwadi, K. P., New nano stationary phase GC capillary columns for fast analysis of PAH by GC and GC/MS, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2009**, *89*, 1113–1123.
 73. de Hoffmann, E. ja Stroobant, V., *Mass Spectrometry Principles and Applications*, 3. painos, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, 2007.
 74. Jernberg, J., Suullinen tiedonanto.
 75. Makarov, A., Electrostatic axially harmonic orbital trapping: A high-performance technique of mass analysis, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1156–1162.
 76. Mass Spectrometry Fundamental LC-MS Orbitrap Mass Analyzers, Crawford Scientific, 2011, www.chromacademy.com (23.4.2020).
 77. Niessen, W. M. A., MS-MS and MS_n. Teoksessa: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, 2016, ss. 936–941.
 78. Grayson, M. A., *Origins of Tandem Mass Spectrometry*, American Society for Mass Spectrometry, St Louis MO USA, 2012.
 79. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, *Int. Conf. Harmon. Tech. Requir. Regist. Pharm. Hum. Use*, International Council of Harmonization, 2005.