

Haitalliset kaasut työilmassa:  
kemialliset ominaisuudet ja määrittymenetelmät

Pro gradu-tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osasto

13.4.2007

Loic Malherbe

## Tiivistelmä

Työilmassa esiintyvien mahdollisesti myrkyllisten yhdisteiden pitoisuuksien tunteminen on tärkeää, jos on syytä epäillä, että ilmaan pääsee vaarallisia aineita. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi typpiyhdisteet, rikkidioksidi ja ilmassa esiintyvät hapot (mm.  $\text{HNO}_3$  ja  $\text{HCl}$ ). Typpiyhdisteet on mahdollista määrittää yhdessä tai komponentteihin jaettuna erittäin tarkasti ja monipuolisesti. Typpidioksidi ja rikkidioksidi ovat vaarallisia, koska ne muodostavat happoja, kun ne liukenevat veteen tai ovat kosketuksessa veden kanssa. Typen yhdisteet reagoivat ilmassa radikaalireaktioiden ja UV-säteilyn kautta hapettuen usein typpidioksidiksi.

Kaasujen näytteenotossa tulee ottaa huomioon useita seikkoja. Näytteenotto voidaan suorittaa pumpaamalla näyteilma suoraan analyysilaitteistolle tai absorboimalla näytteenottoliuokseen. Absorptio voidaan suorittaa myös diffuusion perustuvalla näytteenotolla. Riippumatta näytteenottotavasta näytteenotto on alttiina erilaisille häiriötekijöille, jotka tulee ottaa huomioon näytteenottoa suunniteltaessa. Näytteenottoon vaikuttaa esimerkiksi näytteenottoaika, -korkeus ja ilman liikkuminen näytteenottotilassa. Absorptioliuoksina käytetään yleensä emäksiä kaasuille, jotka muodostavat happoja liuetessaan, ja happoja kaasuille, jotka ovat emäksisiä liuetessaan (mm. ammoniakki).

Määritysmenetelmiä on paljon erilaisia, mutta ehkä laajimmat sovellukset typpi- ja rikkikaasujen määrittämiseen ovat ionikromatografilla. Kaasujen määrittäminen onnistuu myös spektrofotometrisesti kaikille työssä käsitellyille yhdisteille. Typen oksidien ja rikkidioksidin määrittämiseen erittäin hyvä analyysimenetelmä on kemiluminesenssi. Analyysimenetelmien herkkyys vaihtelee suuresti; herkimmät menetelmät määrittävät ppt-pitoisuuksia ja epäherkimmät ppm-pitoisuuksia. Kaupallisesti on myös saatavilla automaattisia analyysilaitteistoja, joiden herkkyys on hyvä.

## **Esipuhe**

Pro gradu-tutkielma on suoritettu 20.11.2006-31.1.2007 Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla. Työn toimeksiantajana toimi OMG Kokkola Chemicals Oy, jonka käyttöön tämä työ on laadittu.

Työn ohjaajina toimivat Jyväskylän yliopiston professori Reijo Sillanpää sekä OMG Kokkola Chemicals Oy:stä kemisti Harri Kola. Taustalla työn valmistumista auttoi suuresti myös laboratoriopäällikkö Raine Reini. Heille kaikille kuuluu suuri kiitos korvaamattomasta avusta. Lisäksi kiitos kuuluu myös Pauliinalle ja Ellille tuesta.

Kirjallisuuden haku suoritettiin SciFinder 2004-ohjelmaa käyttäen.

Jyväskylässä 13.4.2007

Loic Malherbe

# Sisällysluettelo

<b>1. JOHDANTO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TYPEN JA RIKIN KAASUMAISISTA YHDISTEISTÄ.....</b>	<b>2</b>
<b>3. KAASUMAISTEN AINEIDEN NÄYTTEENOTOSTA .....</b>	<b>7</b>
<b>4. TYPPIDIOKSIDI.....</b>	<b>9</b>
4.1. NO <sub>2</sub> :n ominaisuuksia, lähteitä ja terveysvaikutuksia .....	9
4.2. NO <sub>2</sub> :n kemiaa .....	10
4.3. NO <sub>2</sub> :n näytteenottotapoja.....	11
4.4. NO <sub>2</sub> :n määrittymenetelmiä .....	13
4.4.1. NO <sub>2</sub> :n spektrofotometrinen määrittäminen diatsotointimenetelmällä .....	16
<b>5. TYPPIMONOKSIDI.....</b>	<b>20</b>
5.1. NO:n ominaisuuksia lähteitä ja terveysvaikutuksia.....	20
5.2. NO:n kemiaa.....	21
5.3. NO:n näytteenottotapoja .....	23
5.4. NO:n määrittymenetelmiä.....	23
<b>6. TYPPIHAPPO .....</b>	<b>25</b>
6.1. HNO <sub>3</sub> :n terveysvaikutukset.....	25
6.2. HNO <sub>3</sub> :n kemiallisia ominaisuuksia.....	25
6.3. HNO <sub>3</sub> :n määrittymenetelmiä ja näytteenottotapoja.....	27
<b>7. TYPEN OKSIDIEN LIUKOISUUKSISTA VESILIUOKSIIN .....</b>	<b>29</b>
<b>8. AMMONIAKKI.....</b>	<b>33</b>
8.1. NH <sub>3</sub> :n ominaisuuksia, lähteitä ja terveysvaikutuksia .....	33
8.2. NH <sub>3</sub> :n kemiaa .....	34
8.3. NH <sub>3</sub> :n liukoisuus veteen.....	35
8.4. NH <sub>3</sub> :n näytteenottotapoja.....	35
8.5. NH <sub>3</sub> :n määrittymenetelmiä .....	36
8.5.1. NH <sub>3</sub> :n määrittäminen spektrofotometrisesti indofenolin sinisen avulla .....	38

<b>9. RIKKIDIOKSIDI.....</b>	<b>39</b>
9.1. SO <sub>2</sub> :n ominaisuuksia, lähteitä ja terveysvaikutuksia .....	39
9.2. SO <sub>2</sub> :n kemiaa .....	40
9.3. SO <sub>2</sub> :n liukoisuuksista vesiliuoksiin .....	42
9.4. SO <sub>2</sub> :n näytteenottotapoja .....	43
9.5. SO <sub>2</sub> :n määrittymenetelmiä .....	44
<b>10. VETYKLORIDI.....</b>	<b>46</b>
10.1. HCl:n ominaisuuksia ja terveysvaikutukset .....	46
10.2. HCl:n kemiaa.....	47
10.3. HCl:n määrittymenetelmiä ja näytteenottotapoja .....	48
<b>11. YHTEENVETO .....</b>	<b>49</b>
<b>KIRJALLISUUSVIITTEET .....</b>	<b>51</b>

## KÄYTETYT LYHENTEET

**NO<sub>x</sub>-kaasut**

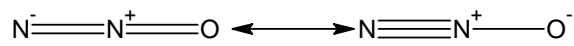
Kaasumaisten typen oksidien yleisnimitys

**TEA**

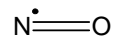
Trietanoliamiini

### Rakennekaavat

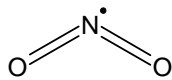
NO<sub>x</sub>-yhdisteitä



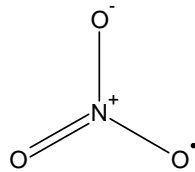
Typpioksiduuli



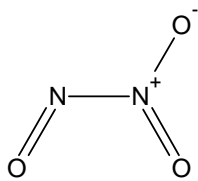
Typpimonoksidi



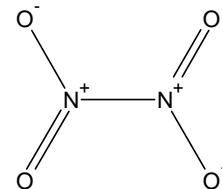
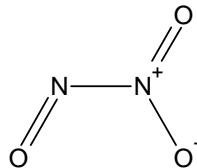
Typpidioksidi



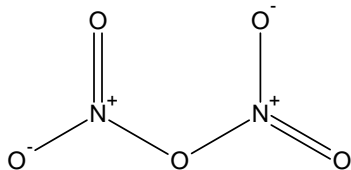
Typpitrioksidi



Dityppitrioksidi

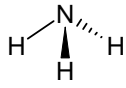


Dityppitetroksidi

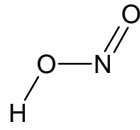


Dityppipentoksidi

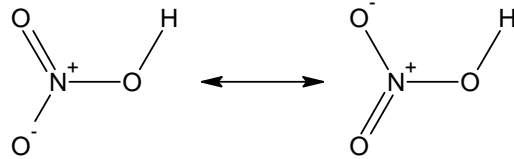
Muut käsiteltävät yhdisteet



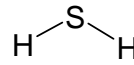
Ammoniakki



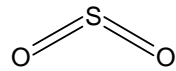
Typpihapoke



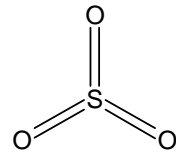
Typpihappo



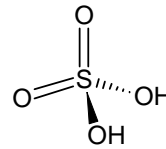
Rikkivety



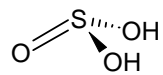
Rikkidioksidi



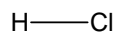
Rikkitrioksidi



Rikkihappo

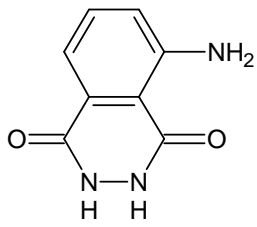


Rikkihapoke

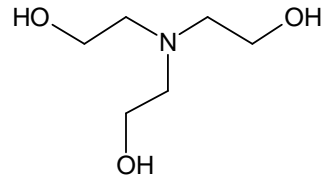


Vetykloridi

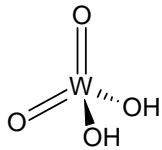
Muita työssä esiintyviä yhdisteitä



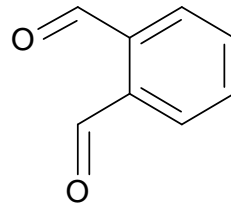
Luminoli



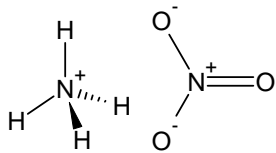
Trietanoliamiini



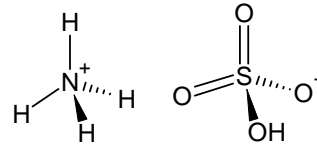
Wolframihappo (monohydraatti)



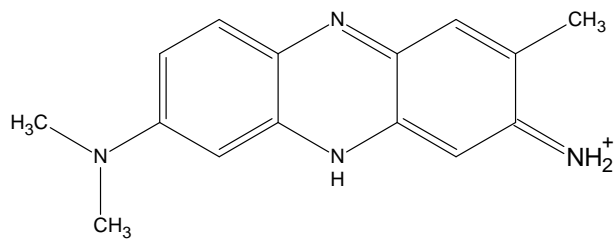
orto-ftaalialdehydi



Ammoniumnitraatti,  $[\text{NH}_4][\text{NO}_3]$



Ammoniumvetysulfaatti,  $[\text{NH}_4][\text{HSO}_4]$



Neutral Red (tolyleenin punainen)



## 1. Johdanto

Tässä työssä käsitellään typen ja rikin kaasumaisten yhdisteiden sekä kaasumaisen vetykloridin terveysvaikutuksia, fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia sekä määrittämenetelmiä. Käsiteltävät yhdisteet ovat myrkyllisiä, jonka vuoksi niiden tarkka määrittäminen ilmasta on tärkeää. Työ on tehty ajatellen työilman laadun seurantaan, jota varten työssä on esitetty esimerkiksi työilman ohjearvot käsiteltäville yhdisteille. Pääpaino on asetettu typen oksidien, ammoniakkin ja rikkidioksidin käsittelyyn.

Typen kaasumaiset yhdisteet ovat erittäin monimuotoisia ja typen ilmakemiallisia erittäin monimutkaisia ja osittain vielä epäselvää. Monet yhdisteet hapettuvat ja pelkistyvät helposti toisikseen ilmassa erilaisten reaktioketjujen kautta. Yhdisteitä on tutkittu paljon, koska monia niistä pidetään ilmansaasteina ja osaa kasvihuonekaasuina. Esimerkiksi typpidioksidi on yksi happamia sateita aiheuttavista kaasuista. Typpiyhdisteille on olemassa paljon erilaisia määrittämenetelmiä sekä kaupallisesti saatavilla olevia automaattisia analysointilaitteita.

Rikkidioksidi on myrkyllinen kaasu, jota vapautuu ilmakehään sekä luonnollisesti että antropogeenisesti eli ihmisen toiminnan seurauksena. Myös rikkidioksidia pidetään ilmansaasteena ja kasvihuonekaasuna ja sitä onkin tutkittu paljon. Rikkidioksidi muodostaa veteen liuetessaan rikkihapoketta ja aiheuttaa siten happamia sateita. Rikkidioksidin määrittämenetelmät ovat monipuolisia ja tarkkoja. Myös rikkidioksidin määrittäykseen on olemassa automaattisia analysointilaitteita.

Vetykloridi on vaarallinen happokaasu. Sitä tavataan hengitysilmassa lähinnä hetkittäisten päästöjen seurauksena. Typpihappoa taas tavataan hengitysilmassa aerosolimuodossa. Typpihappohöyryä vapautuu, kun ilmankosteus on riittävä. Näille hapoille on olemassa erilaisia määrittämenetelmiä, mutta niitä on vähemmän kuin muille käsiteltäville yhdisteille.

## 2. Typen ja rikin kaasumaisista yhdisteistä

Typpi on ilmakehän yleisin alkuaine. Ilmakehästä noin 78 % on typpeä. Typpiatomi ei esiinny ilmakehässä vapaana vaan N<sub>2</sub>-muodossa. Typpi on inertti kaasu erittäin vahvan kolmoissidoksensa vuoksi. Ilmakehän typpi on ihmiselle vaaratonta ja typpi pitää ilmakehän happipitoisuuden elämälle sopivana, eli noin 21 %:ssa. Taulukossa 2.1 on esitetty ilmakehän alkuainepitoisuuksia.<sup>1</sup>

Taulukko 2.1. Ilmakehän alkuainepitoisuudet

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Konsentraatio (ppm)
<b>Typpi</b>	N <sub>2</sub>	7,8·10 <sup>5</sup>
<b>Happi</b>	O <sub>2</sub>	2,1·10 <sup>5</sup>
<b>Argon</b>	Ar	9,3·10 <sup>3</sup>
<b>Neon</b>	Ne	1,8·10 <sup>1</sup>
<b>Helium</b>	He	5,2
<b>Krypton</b>	Kr	1,1
<b>Vety</b>	H <sub>2</sub>	5,0·10 <sup>-1</sup>
<b>Ksenon</b>	Xe	9,0·10 <sup>-2</sup>

Ilmakehässä on paljon erilaisia yhdisteitä, joista yhtenä tärkeimmistä ovat typen ja rikin yhdisteet. Näillä yhdisteillä on myös terveydellisiä vaikutuksia jo melko pienissä pitoisuuksissa. Koska teollisesta toiminnasta ja mm. liikenteestä vapautuu typen ja rikin yhdisteitä niiden määrittäminen ilmakehästä on tärkeää. Myös työpaikoilla, joilla riski kyseisten yhdisteiden muodostumiselle on olemassa, niiden pitoisuuksia on tärkeää seurata. Ilmakehässä esiintyvien typen ja rikin yhdisteiden pitoisuuksia on esitetty taulukossa 2.2.<sup>1</sup>

Taulukko 2.2. Tärkeimpien typpi- ja rikkiyhdisteiden keskimääräiset pitoisuudet ilmakehässä

Yhdiste	Kemiallinen kaava	Konsentraatio (ppm)
<b>Dityppimonoksidi</b>	N <sub>2</sub> O	3·10 <sup>-1</sup>
<b>Ammoniakki</b>	NH <sub>3</sub>	4·10 <sup>-3</sup>
<b>Typpidioksidi</b>	NO <sub>2</sub>	1·10 <sup>-3</sup>
<b>Typpimonoksidi</b>	NO	5·10 <sup>-4</sup>
<b>Rikkidioksidi</b>	SO <sub>2</sub>	1·10 <sup>-4</sup>
<b>Rikkivety</b>	H <sub>2</sub> S	5·10 <sup>-5</sup>

Typpiyhdisteistä tässä työssä keskitytään lähinnä *ammoniakin*, *typpidioksidin*, *typpimonoksidin* ja *typpihapon* tarkasteluun. Yhdisteitä tarkastellaan niiden myrkyllisyyden vuoksi. Näitä yhdisteitä vapautuu teollisuudesta ja liikenteestä huomattavia määriä. Typpidioksidia pidetään yhtenä alemman ilmakehän tärkeimmistä saastuttajista. Sitä vapautuu huomattavia määriä teollisuudesta ja liikenteestä samoin kuin typpimonoksidia. Ammoniakki puolestaan on melko epäolennainen ilmansaastuttaja. Suurin osa ilmakehään vapautuvasta ammoniakista johtuu biologisesta toiminnasta, mutta myös teollisuus vapauttaa ilmakehään ammoniakkia ja sitä käytetään laajasti teollisuusprosesseissa.<sup>2</sup>

Rikkiyhdisteistä keskitytään lähinnä *rikkidioksidin* tarkasteluun. Rikkiyhdisteitä pääsee ilmakehään teollisuudesta, liikenteestä ja luonnon toiminnan seurauksena. Rikkidioksidia syntyy rikin poltossa ja sen haju tunnetaankin poltetun rikin hajuna. Rikkidioksidi hapettuu ilmakehässä rikkitrioksidiksi, joka puolestaan liukenee helposti veteen muodostaen rikkihappoa.<sup>2</sup>

Typen ja rikin kaasumaiset yhdisteet, joita ei käsitellä tässä työssä tarkemmin, esitellään lyhyesti tässä. *Typpi*, N<sub>2</sub> on kemiallisesti ja fysiologisesti inertti kaasu, joka on hajuton ja väritön. Typen sulamispiste on -209,9 °C ja kiehumispiste 195,8 °C. Sen

liukoisuus 100 millilitraan vettä on  $2,33 \text{ cm}^3$ . Ihmisen kannalta oleellisin typen ominaisuus ilmakehässä on hapen osapaineen laskeminen noin 100 mmHg:n.

*Dityppimonoksidi*,  $N_2O$  tunnetaan paremmin ilokaasuna. Se on väritön kaasu, jolla on makeahko maku. Dityppimonoksidin sulamispiste on  $-102,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , kiehumispiste  $-89,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ja liukoisuus  $60 \text{ cm}^3$  100 millilitraan vettä ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Se on heikosti narkoottinen aine, jota on käytetty anestesia-aineena. Jotta dityppimonoksidilla saavutettaisiin syvästi anesteettinen tila, sitä tulee olla yli 80 % kaasusta. Hengitysilmaturvallisuuden kannalta siitä ei ole juuri vaaraa.

*Rikkivety*,  $H_2S$  on erittäin myrkyllinen kaasu, jota vapautuu ilmakehään teollisuudesta sekä vulkaanisesta toiminnasta.<sup>2</sup> Se on väritön kaasu, jonka haju tunnetaan yleisesti mädäntyneen kananmunan hajuna. Sen sulamispiste on  $-82,9 \text{ }^\circ\text{C}$  ja kiehumispiste  $-61,8 \text{ }^\circ\text{C}$  ja se on erittäin liukoinen veteen ja öljyihin. 100 ml:n vettä sitä liukenee  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa 437 ml. Rikkivety on erittäin myrkyllinen aine ja sen myrkyllisyys on verrattavissa vetysyanidin myrkyllisyyteen. Rikkivety voi aiheuttaa akuutin myrkytyksen, joka on sen suurin riskitekijä. Rikkivedyn haju on havaittavissa pitoisuudesta 0,025 ppm lähtien ja 0,3 ppm:ssä haju on jo selkeä. Haju on voimakas pitoisuudessa 5 ppm ja voimistuu pitoisuuksissa 20-30 ppm, mutta se ei kuitenkaan ole sietämätön. Kun pitoisuus ylittää 200 ppm hajun voimakkuus alkaa laskea, joka myös osaltaan tekee rikkivedystä vaarallisen.

*Rikkitrioksidi*,  $SO_3$  on huoneenlämmössä väritön neste, jonka sulamispiste on  $10,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ja kiehumispiste  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rikkitrioksidia vapautuu kuumentamalla rikkihappoa sekä ilmakehässä rikkidioksidin hapettuessa rikkitrioksidiksi. Rikkitrioksidi on erittäin reaktiivinen aine ja se reagoi veden kanssa muodostaen rikkihappoa, jota muodostuu myös, jos aine osuu kosteille pinnoille, kuten keuhkoihin. Rikkitrioksidia ei käsitellä

tämän tarkemmin, tosin rikkitrioksidi on keskeisessä osassa rikkidioksidin kemiaa käsiteltäessä.

Taulukossa 2.3 esitetään käsiteltävien aineiden terveydellisiä ohjearvoja. Ohjearvoja on määritetty erilaisilla määritelmillä. HTP (haitalliseksi tunnetut pitoisuudet)-arvoilla tarkoitetaan pitoisuuksia, jotka ovat pienimpiä tunnettuja ilman epäpuhtauksien pitoisuuksia, joiden sosiaali- ja terveysministeriö arvioi voivan aiheuttaa haittaa työntekijän turvallisuudelle tai terveydelle taikka lisääntymisterveydelle.<sup>5</sup> Tämä luettelo julkaistaan kahden vuoden välein. TLV-arvoilla (Treshold Limit Values) taas tarkoitetaan kohtuullista pitoisuutta, jolle työntekijä voi altistua vaarantamatta terveyttään. TLV-arvot määrittää American Conference of Governmental Industrial Hygienists-järjestö, joka määrittää aineille ohjeellisia enimmäispitoisuuksia. Tämä luettelo julkaistaan vuosittain. Taulukossa esitetyt TLV-arvot ovat TWA (Time Weighted Average concentration)-arvoja, joka tarkoittaa ohjearvopitoisuutta 8 tuntia kohti.<sup>4</sup>

Taulukon 2.3 tiedot perustuvat ICPS:n, MSDS Safety Databasen<sup>3</sup>, EU:n ja työterveyslaitoksen<sup>4</sup> tietoihin sekä sosiaali- ja terveysministeriön HTP-arvot 2005-oppaaseen.<sup>5</sup>

Taulukko 2.3. Tarkasteltavien aineiden ohjearvoja

Yhdiste	HTP (ppm) <sup>a</sup>	HTP (ppm) <sup>b</sup>	TLV(ppm) <sup>c</sup>	LC <sub>LO</sub> /t <sup>d</sup>	LC <sub>50</sub> /t <sup>e</sup>
<b>Typpimonoksidi</b>	-	25	25	-	870/4h
<b>Typpihappo</b>	1	0,5	2	-	244/30 min
<b>Typpidioksidi</b>	6	3	5	200/1h	88/4h
<b>Typpioksiduuli</b>	-	100	50	-	-
<b>Ammoniakki</b>	50	20	25	5000/5min	1000/4h
<b>Rikkidioksidi</b>	4	1	2	1000/10 min	2520/1h
<b>Rikkiatrioksidi</b>	1	-	-	-	-
<b>Rikkivety</b>	15	10	10	-	444/4h
<b>Kloorivety</b>	5	-	2	3124/4h	1300/30 min

<sup>a</sup>HTP-ohjearvot 15 minuutin altistukselle

<sup>b</sup>HTP-ohjearvot 8 tunnin altistukselle

<sup>c</sup>TLV-ohjearvot 8 tunnin altistukselle

<sup>d</sup>Pienin tunnettu tappava pitoisuus (ppm) ihmiselle

<sup>e</sup>Ilman pitoisuus (ppm), joka aiheuttaa kuoleman 50 %:lle testiryhmän rotista

Taulukoista nähdään, että yhdisteiden vaarallisuus kasvaa sarjassa N<sub>2</sub>O<NO<NH<sub>3</sub><H<sub>2</sub>S<NO<sub>2</sub><HCl<SO<sub>2</sub><SO<sub>3</sub>≈HNO<sub>3</sub>. Näistä typpioksiduulille ei ole raportoitu tappavan annoksen määrää rotalle tai ihmiselle. Rikkiatrioksidin MSDS ilmoittaa olevan erittäin myrkyllinen ja mahdollisesti tappava hengitettynä, nieltynä tai ihon läpi absorboituneena. Lisäksi rikkiatrioksidin on todettu aiheuttavan syöpää.

### 3. Kaasumaisten aineiden näytteenotosta

Näytteenotto on keskeisessä osassa tutkittaessa kaasumaisia aineita. Tähän kappaleeseen on pyritty keräämään näytteenottoon liittyvät oleellimmat asiat menemättä liaksi yksityiskohtiin. Kaasunäytteiden otto on jo sinänsä haastavaa ja erilaisia menetelmiä on olemassa paljon eikä niitä kaikkia käydä läpi tässä työssä.

Näytteenotto voidaan tehdä suoraan tai epäsuorasti. Suorassa näytteenotossa näytekaasu johdetaan suoraan analysointilaitteeseen, joka analysoi heti kaasun. Epäsuorassa näytteenotossa näyte kerätään talteen sopivan näytteenottolaitteiston avulla, josta se siirretään myöhemmin analysoitavaksi. Näytteen suora määrittäminen on mahdollista monissa tapauksissa, mutta se vaatii sopivan laitteiston olemassaolon. Mittauksissa, joissa analyysin suora määrittäminen ei onnistu, turvaudutaan erilaisiin näytteenottotapoihin. Tällöin tulisi selvittää täyttääkö näytteenottotapa tarvittavat vaatimukset.<sup>6</sup> Esimerkiksi onko näytteenottotapa riittävän herkkä ja ovatko vertailuluokset tarpeeksi hyviä? Vaikuttaako näytteen konsentraatio ilmassa näytteenottonopeuteen? Onko ilman liikkumisella näytteenottopaikassa vaikutusta?

Näytteenkeräystavan valinnalla on oleellinen vaikutus yhdisteen määrittämisessä. Näytteenkeräyksen voi suorittaa staattisena (paikallaan pysyvä) keräyksenä, jossa näytteenkerääjä kerää näytettä yhdessä paikassa. Voidaan myös käyttää henkilökohtaista näytteenottoa, jossa näyte otetaan esimerkiksi työntekijän avulla siten, että hän kuljettaa näytteenottajaa jatkuvasti mukanaan.<sup>1</sup> Näytteenotto voi olla jatkuvaa, hetkittäistä tai jaksoittaista. Jatkuvassa mittauksessa näytteenotto on jatkuvasti päällä ja näytteet analysoidaan tietyin väliajoin siten, että näytteenotto häiriintyy mahdollisimman vähän tai ei ollenkaan. Hetkittäisellä näytteenotolla tarkoitetaan erittäin lyhyttä näytteenottoa, joka kestää sekunteja tai enintään muutamia minutteja. Hetkittäistä näytteenottoa voidaan käyttää esimerkiksi jonkun saastuttajan

osoittamiseen, mutta sen tarkkuus ja toistettavuus on huono. Jaksottaisessa mittauksessa näytettä kerätään tietty aika, esimerkiksi henkilökohtaisella näytteenottotavalla työpäivän ajan ja tämä analysoidaan.

Wightin<sup>7</sup> mukaan näyte voidaan ottaa absorptio-, adsorptio- tai kondensaation avulla. Absorptiossa näyte absorboidaan liuokseen joko fysikaalisesti tai kemiallisesti. Fysikaalisessa absorptiossa kaasu liuotetaan absorptioliuokseen. Kaasun liukoisuuden vaikuttaa absorptioliuos, sen lämpötila sekä liuotettavan kaasun osapaine ilmassa. Kemiallisessa absorptiossa tutkittava yhdiste reagoi absorptioliuoksen kanssa muodostaen yhdisteen, joka on helposti analysoitavissa kvantitatiivisesti. Adsorptiossa taas kaasu adsorboidaan kiinteään aineeseen kuten esimerkiksi aktiivihiileen. Menetelmän etuna on, että ilmavirta voidaan johtaa suoraan adsorboivan aineen läpi käyttämällä pumppua. Kaasu saadaan desorptoitua mittauksiin yleensä kuumentamalla.

Näytteenottotavasta riippumatta, pitää aina olla tiedossa kuinka paljon näytettä näytteenottajan läpi on mennyt.<sup>1,6,7</sup> Jos näytteenotossa käytetään pumppua sen tulee olla kalibroitu tarkasti, jotta tiedetään kuinka paljon ilmaa näytteenkerääjän läpi kulkee. Pumppausnopeuden tulee lisäksi olla riittävän alhainen, jotta mitattava aine ehtii imeytyä keräysliuokseen. Diffuusioon perustuvaa näytteenottoa (absorptioliuos sijaitsee avoimessa tilassa ja tutkittava aine sitoutuu liuokseen molekulaarisen diffuusion avulla) käytettäessä pitää olla tiedossa ilmamäärä, jota on mitattu. Toisaalta näytteenottoväli ei saa olla liian pitkä, jotta saadaan riittävän suuri näytemäärä mittauksiin. Staattista mittaustekniikkaa käytettäessä ilman riittävä liikkuminen on myös tärkeää luotettavan tuloksen saamiseksi. Tämä on ongelma lähinnä sisätiloissa, jossa näytteenottimeen voi olla syytä asentaa integroitu tuuletin, jos ilman liikkuvuus on alle 0,5 m/s. Ulkomittauksissa ei tällaista ongelmaa yleensä esiinny.<sup>6</sup> Tutkittavien aineiden näytteenottotapoja on esitelty kappaleissa 4-9.



## 4. Typpidioksidi

### 4.1. NO<sub>2</sub>:n ominaisuuksia, lähteitä ja terveysvaikutuksia

Typpidioksidi (NO<sub>2</sub>) ja sen dimeeri, typpitetroksidi (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ovat termodynaamisessa tasapainossa. Alle -9,3 °C:ssa oksidit ovat värittömässä kiinteässä muodossa, joka koostuu ainoastaan typpitetroksidista. 140 °C:ssa kaasu koostuu lähes yksinomaan värillisestä typpidioksidista, joka on radikaali. Lämpötilan noustessa yli 140 °C:n väri alkaa hälvetä, kun NO<sub>2</sub> hajoaa NO:ksi ja O<sub>2</sub>:ksi. Lämpötilavälillä -9,3-140 °C kaasu on aina näiden kahden muodon seos. Lämpötilassa 37,5 °C NO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-suhde on 30:70, joka on ihmisen keuhkojen lämpötila. Kaasuista puhutaan yleisesti nimikkeellä typpidioksidi, ja usein ajatellaan virheellisesti, että kaasuseos on kokonaisuudessaan typpidioksidia. Kaasu reagoi veden kanssa muodostaen typpihapoketta ja typpihappoa.<sup>2</sup>

Typpidioksidia vapautuu ilmakehään lähinnä liikenteestä ja teollisesta toiminnasta. Sitä syntyy teollisuudessa sivutuotteena aina, kun typpihappo reagoi metallien kanssa. Typpidioksidia vapautuu myös orgaanisissa nitrausreaktioissa. Muita tapahtumia, joissa typpidioksidia vapautuu myös ovat esimerkiksi räjäytykset, sähkökaaret (salamat), typpihapon läikkyminen, typpihapon valmistus ja nitraattien pelkistys. Typpidioksidia vapautuu siis erittäin monesta erilaisesta lähteestä. Teollisuudessa sitä vapautuu käytännössä aina, kun käytetään typpihappoa.<sup>2</sup>

Ihmisen kannalta typpidioksidin tekee ongelmallisesti sen liukoisuus veteen. Veteen liuetessaan typpidioksidi muodostaa typpihappoa. Tämä reaktio tapahtuu myös ihmisen limakalvoilla, siis myös keuhkoissa. Näin ollen typpidioksidi aiheuttaa ihmiselle korkeissa pitoisuuksissa ödeeman. Eläimille tehdyissä kokeissa on havaittu, että typpidioksidi alkaa aiheuttaa eläimille kuoleman, kun pitoisuus ylittää 100 ppm. Tämä on myös ihmiselle erittäin vaarallinen pitoisuus. Ihminen havaitsee typpidioksidin silmien kirvelynä, kun pitoisuus ylittää 50 ppm. Pitoisuuden ylittäessä 150 ppm hapon

maku maistuu suussa, mutta ärsytys ei ole kivuliasta.<sup>2</sup> Ohjearvot typpidioksidin enimmäismäärälle työskentelyilmassa vaihtelevat välillä 3-6 ppm (Taulukko 2.3).

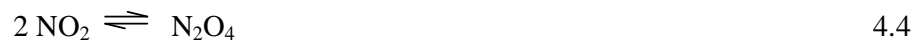
#### 4.2. NO<sub>2</sub>:n kemiaa

Typpidioksidia syntyy ilmakehässä typpimonoksidista sen hapettuessa hapen ja erilaisten radikaalien vaikutuksesta. Godishin<sup>1</sup> mukaan reaktiot ovat seuraavat



Missä RO<sub>2</sub><sup>•</sup> tarkoittaa peroksidiradikaalia, jossa R on alkyyliryhmä.

Typpimonoksidin hapetus ilman hapen vaikutuksesta on hidasta ja se käsittää vain noin 25 % näistä typpimonoksidin hapettumisreaktioista typpidioksidiksi. Syntynyt typpidioksidi on kaasussa termodynaamisessa tasapainossa dityppitetroksidin kanssa (reaktio 4.4):<sup>8</sup>



NO<sub>2</sub>:n reaktio veden kanssa on käsitelty kappaleessa 7.

NO<sub>2</sub>:n reagoi O<sub>3</sub>:n kanssa seuraavasti:



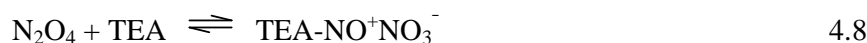


4.6

Tämä reaktiosarja tapahtuu ilmakehässä yöaikaan.

### 4.3. NO<sub>2</sub>:n näytteenottotapoja

Typpidioksidi absorboidaan yleensä liuokseen, johon se absorptoituu usein typpihapokkeena ja typpihappona tai nitraatti ja nitriitti-ioneina. Palmes *et al.*<sup>9</sup> kehittivät 1976 akryylisen näyteputken, joka on 8 cm korkea ja halkaisijaltaan 1 cm. Putken toinen pää on avonainen, toinen suljettu ja suljetussa päässä sijaitsee erittäin tehokas absorptioliuos, joka sisältää trietanoliamiinia (TEA). Kaasumainen NO<sub>2</sub> kulkeutuu ilmavirran mukana sisään putken yläpäästä ja kulkeutuu molekulaarisen diffuusion avulla putken pohjalle, missä absorptioliuos sitoo sen nitriitti- ja nitraatti-ioneina. Tällaista putkea kutsutaan yleisesti *Palmesin putkeksi*. Absorptioliuoksen TEA pitoisuus vaihtelee kirjallisuudessa ja optimaalista pitoisuutta on myös tutkittu. Tehokkaaksi TEA-liuokseksi on todettu liuos, joka sisältää 10-20 til-% TEA:a tislatussa vedessä.<sup>10</sup> Absorptioreaktio on Cee & Kun<sup>11</sup> mukaan seuraava:



Huomattavaa tässä reaktiossa on, että kahdesta typpidioksidimoolista saadaan yksi mooli nitriittiä. Näin ollen typpidioksidi-nitriitti-suhde olisi 50 %. Kuitenkin, yleisesti käytössä oleva typpidioksidin määrä suhteessa nitriitin määrään, jota käytetään laskuissa perustuen kokeellisiin tuloksiin, on 63 %.

TEA:n jäätymispiste on välillä 17,9-21,2 °C, joka on ongelmallista näytteenoton kannalta. Jäätymispisteen vaikutuksesta typpidioksidin näytteenottoon onkin kiistelty. Kirby *et al.*<sup>10</sup> tutkimuksessa pohdittiin TEA:n käytön luotettavuutta typpidioksidin näytteenottotapana. Tutkimuksessa kokeiltiin erilaisia TEA:n suhteita veden ja asetonin kanssa, jotta jäätymispiste saataisiin laskemaan tarpeeksi alas, ettei absorptioliuoksen jäätyminen olisi ongelma. Tutkimuksessa päästiinkin -10 °C:n pakkaskestävyyteen ilman näytteenottotehokkuuden laskua. Lisäksi tutkimuksessa todettiin, että samassa näytteenottotilassa olevat rinnakkaisputket eivät vaikuta mittaustuloksiin.

Kokeiltaessa veden ja TEA:n erilaisia suhteita huomattiin, että liuos, jossa oli 50 % vettä ja 50 til-% TEA:a alensi mitattua NO<sub>2</sub>-määrää 18 %:lla. Kirby *et al.* selittivät tämän tuloksen siten, että tuossa liuoksessa on liian vähän vettä liuostasapainon saavuttamiseksi. Veden puute taas estää happaman typpidioksidikaasun absorboitumisen nitriittinä, kun nitriitin kompleksoituminen TEA:in estyy veden puutteen takia. Tulos viittaisi siihen, että TEA:n hyvä hydraatio on välttämätön, jotta typpidioksidin absorptio onnistuisi täydellisesti.

TEA-absorptioliuos soveltuu hyvin mm. spektrofotometriseen (Wei *et al.*)<sup>12</sup> ja ionikromatografiseen<sup>13</sup> määrittelyyn. Wei *et al.* käyttivät apuna membraanikalvoa, jotta typpidioksidin siirtyminen faasista toiseen onnistuisi paremmin. Tähän tarkoitukseen membraanikalvo on osoittautunut sopivaksi ja sitä käytetään paljon FIA:lla tehtävissä määrittelyissä. Myös muita variaatioita TEA:n käytöstä absorptioliuoksena on olemassa.

Luminoli absorboi typpidioksidin erittäin selektiivisesti ja synnyttää kemiluminesenssireaktion, jonka aiheuttamasta emissiospektristä voidaan laskea typpidioksidin osuus.<sup>14</sup> Tätä käsitellään tarkemmin kappaleessa ”NO<sub>2</sub>:n määrittäminen menetelminä” (kappale 4.4). Myös muita absorptioliuoksia on olemassa. *Environmental Protection Agency* (EPA) standardimenetelmässä<sup>15</sup> absorptioliuoksena

käytetään laimeata rikkihappo-vetyperoksidiliuosta ja määrittäminen tapahtuu kolorimetrisesti. Tämä menetelmä on kuitenkin hankala ja aikaa vievä verrattuna TEA-menetelmiin.<sup>16</sup>

#### 4.4. NO<sub>2</sub>:n määrittäminen

Typpidioksidin määrittämiseen on olemassa erittäin runsas valikoima erilaisia menetelmiä. Yleisimmät tavat ovat kirjallisuuden perusteella typpidioksidin absorptio trietanoliamiiniliuokseen, josta typpidioksidi määritetään epäsuorasti nitriittinä tai kemiluminesenssimittauksella. Absorptioliuoksesta on mahdollista määrittää nitriittimonin eri tavoin, mutta yleisimmin määrittäminen tapahtuu joko ionikromatografilla tai spektrofotometrisesti. Kaupallisesti on myös saatavilla erilaisia laitteita, jotka määrittävät ilman typpidioksidipitoisuuden automaattisesti kemiluminesenssilla.<sup>17</sup> Vaikka analyysimenetelmiä on olemassa useita, keskitytään tässä työssä lähinnä alla oleviin menetelmiin. Muita menetelmiä on mainittu kappaleen lopussa.

Absorptio TEA-liuokseen (kappale 4.3) on erittäin tehokas tapa typpidioksidin näytteenotoksi. Näin saadaan ilman typpidioksidi sidottua liuokseen nitriittinä ja nitraattina. Absorptioliuosta voidaankin käsitellä tämän jälkeen vesiliuoksena, josta nitriitti-ionikonsentraatio voidaan määrittää useilla eri menetelmillä, joista seuraavassa käsitellään spektrofotometrinen ja ionikromatografista määrittäminen. Spektrofotometrisesti nitriitti voidaan määrittää diatsotointimenetelmän avulla, jota käsitellään tarkemmin kappaleessa 4.5. Typpidioksidin määrä lasketaan nitriittituloksesta. Typpidioksidin määrittäminen ilmasta diatsotointimenetelmällä kutsutaan yleisesti *Saltzmanin menetelmäksi*.<sup>18</sup>

Ionikromatografisesti typpidioksidin määrittäminen suoraan absorptioliuoksesta onnistuu hyvin. Nonomura *et al.*<sup>16</sup> saavat samalla mitattua myös typpimonoksidipitoisuuden

hapettamalla typpimonoksidi UV-ledin avulla typpidioksidiksi, jonka jälkeen summa määritetään typpidioksidina. Typpimonoksidin määrä saadaan erotuksena, kun mitataan vertailuna näyte, jota ei ole hapetettu. Laitteiston kalibrointiin käytettiin kaasua, jonka typpidioksidipitoisuus tunnetaan tarkasti. Määritys suoritettiin seuraavilla asetuksilla:

Näytesilmukan tilavuus	50 µl
Erotuskolonne	IonPack AS4A
Esikolonne	IonPack AG4A
Anioni mikromembraanisupressori	AMMS-II
Eluentti	1,8 mM NaCO <sub>3</sub> -1,7 mM NaHCO <sub>3</sub>
Virtausnopeus	1,5 ml/min
Supressorikolonnin regenerointiliuos	12,5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Artikkelissa tutkittiin myös erilaisten TEA-liuosten koostumuksien vaikutuksia mittaustuloksiin, jotta löydettäisiin optimaalinen absorptioliuoksen koostumus. Tutkimuksessa parhaaksi vaihtoehdoksi todettiin 10 %:n TEA-vesiliuos. Myös vetyperoksidia kokeiltiin näissä TEA-liuoksissa, mutta vetyperoksidi hapettaa jonkin verran nitriittiä liuoksessa nitraatiksi, joka tuottaa ongelmia määrittämisessä. Vastaavanlainen menetelmä on myös NIOSH:in validoima standardimenetelmä, jonka kvalitatiivinen määrittäysraja typpidioksidille on 0,07 ppm ja kvantitatiivinen 0,19 ppm kolmen litran näytteelle.<sup>19</sup>

Kemiluminesenssi on erittäin hyvä tapa mitata typpidioksidi- ja typpimonoksidipitoisuuksia. Kemiluminesenssin etuna on sen nopeus sekä se, että kaasumainen näyte voidaan analysoida sellaisenaan ilman suurempia esikäsittelyvaiheita. Navas *et al.*<sup>20</sup> kuvaavat erilaisia ilman typpidioksidin

määrittystapoja kemiluminesenssilla. Typpimonoksidi reagoi otsonin kanssa aiheuttaen kemiluminesenssireaktion (reaktiot 5.1 ja 5.2), jossa syntyvä emissio (näkyvän alueella ja infrapuna-alueella, n. 500-2600 nm) voidaan mitata. Tällä reaktiolla saavutetaan erittäin tarkkoja tuloksia typpimonoksidin määrälle näytteessä. Emissio on suoraan verrannollinen typpimonoksidin määrään noin 10 ppm:in asti. Typpidioksidi voidaan pelkistää ja määrittää typpimonoksidina vähentämällä tuloksesta typpimonoksiditulos, joka on saatu ennen pelkistystä. Näin voidaan myös määrittää NO<sub>x</sub>-summa. Ongelmana kuitenkin on typpidioksidin pelkistys, joka ei ole spesifinen typpidioksidille vaan muut kaasut saattavat vaikuttaa reaktioon. Suomen standardoimisliiton standardi typen oksidien määrittämiseen kuitenkin perustuu typpimonoksidi-otsoni kemiluminesenssiin.<sup>21</sup> Typpidioksidi pelkistetään muuntimessa typpimonoksidiksi, josta se johdetaan edelleen otsonigeneraattorille missä tapahtuu kemiluminesenssireaktio. Muunnin on kuumennettava uuni, joka on valmistettu ruostumattomasta teräksestä, kuparista, molybdeenistä, volframista tai hiilestä. Muuntimen tulee pelkistää vähintään 95 % typpidioksidista typpimonoksidiksi enintään 400 °C:n lämpötilassa.

Typpidioksidin ja luminolin kesken tapahtuu spesifinen kemiluminesenssireaktio. Navas *et al.*<sup>20</sup> vertailivat typpidioksidin määrittystä otsoni- ja luminolimenetelmällä. Otsonimenetelmä on tuottaa lineaarisen kalibrointikäyrän koko tutkittavalle alueelle ilmakehässä, mutta luminolimenetelmä on epälineaarinen, kun typpidioksidipitoisuus ylittää 50-100 ppb ja tämä tuottaa lisätyötä laskujen suorittamisessa. Toisaalta luminolimenetelmän emissiomaksimi on n. 425 nm, joka on helpommin mitattavissa kuin otsonimenetelmän laaja emissiosignaali. Koska valomonistinputket ovat herkempiä luminolin kemiluminesenssin aallonpituudella, päästään luminolimenetelmällä alhaisempaan määrittämissä rajoihin. Määrittämissä rajat ovat molemmilla menetelmillä erittäin alhaiset, otsonimenetelmällä päästään ppb-tasoon ja luminolimenetelmällä päästään jopa

alle 10 ppt:n. Luminolimenetelmässä on mahdollista määrittää myös typpimonoksidi hapettamalla se typpidioksidiksi esimerkiksi kromi(VI)trioksidin ( $\text{CrO}_3$ ) tai UV-ledin avulla.<sup>16</sup>

Kemiluminesenssimääritykseen on kehitetty useita erilaisia mittauslaitteita. Määritykset näillä laitteilla ovat tarkkoja ja mittaukset kestävät ainoastaan sekunteja. Myös muita automaattisia määritysmenetelmiä typpidioksidille on olemassa.<sup>22</sup> Lisäksi kirjallisuudessa on tutkittu myös pulssilaserspektroskopista<sup>23</sup> ja nitraattispesifisellä elektrodilla<sup>24</sup> tapahtuvaa typpidioksidin määritystä. Nämä menetelmät ovat tosin verrattain harvinaisia eikä niitä käydä tässä työssä tarkemmin läpi.

#### **4.4.1. $\text{NO}_2$ :n spektrofotometrinen määrittäminen diatsotointimenetelmällä**

Typpidioksidi on mahdollista määrittää nitriittinä absorptioliuoksesta diatsotoimalla nitriitti sopivalla väriaineella, josta saatu absorbanssi on verrannollinen nitriitin määrään liuoksessa. Tästä voidaan laskea typpidioksidin määrä ilmassa, kun tiedetään ilmamäärä, joka on kulkenut absorbanssiliuokseen. Menetelmän kehitti Bernard Saltzman<sup>18</sup> 1954 ja hänen kehittämänsä menetelmää kutsutaankin yleisesti Saltzmanin menetelmäksi. Alkuperäisestä menetelmästä on kehitetty useita erilaisia variaatioita, mutta periaate on kaikissa sama. Alkuperäisellä menetelmällä määritysraja oli alle 1 ppm. Saltzman käytti menetelmässään absorboivana liuksena liuosta, jossa oli etikkahappoa, vettä, sulfaniilihappoa ja N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiinin dihydrokloridia (NEDA). Värireagenssina toimi NEDA, joka reagoi nitriitin kanssa nopeasti sen liuettua, ja näin värireaktio tapahtui samalla, kun näytteenotto edistyi. Näytteenoton loputtua absorptioliuos oli valmista mitattavaksi sellaisenaan.

Uudet variaatiot ovat muuttaneet alkuperäistä Saltzmanin menetelmää lähinnä näytteenoton osalta. Alkuperäisessä menetelmässä käytettiin pumppua ja



sulfaniilihappoa absorptioreagenssina. Nämä ovat käytännössä korvautuneet Palmesin putkilla, jossa absorptioreagenssina on trietanoliamiini. Uudet menetelmät ovat yksinkertaistaneet huomattavasti alkuperäisen menetelmän näytteenottoa. Kirby *et al.*<sup>10</sup> käyttivät tällaista variaatiota tutkimuksissaan, joissa Palmesin näyteputket jätetään tunnetuksi ajaksi näytteenottotilaan, jonka jälkeen putkiin kaadetaan värinmuodostusreagenssiliuos, joka sisälsi sulfaniliamidia ja NEDA:a. Tämän jälkeen putki suljettiin korkilla ja ravistettiin ja annettiin seistä huoneenlämmössä 50 minuuttia. Liuos oli tämän jälkeen valmis mitattavaksi spektrofotometrillä. Saatua tulosta verrattiin nitriittistandardikäyrään, josta saatiin selville nitriitin määrä. Kirby *et al.* laskivat typpidioksidin määrän nitriittituloksesta seuraavien kaavojen mukaan:

$$[\text{NO}_2] = (Q \cdot 13476)/t \quad 4.10$$

$$[\text{NO}_2] = (Q \cdot 7008)/t \quad 4.11$$

missä,  $Q$  = määrätetyn nitriitin massa ( $\mu\text{g}$ )

$t$  = näytteenottoaika (h)

Tulos saadaan joko  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ :ssä (kaava 4.10) tai ppb:na (kaava 4.11). Kaavat perustuvat  $\text{NO}_2$  molekyylien diffuusiokulkeutumiseen putkea pitkin ja ne on johdettu Fickin laista. Yllä oleva kaava pätee Palmesin näyteputkella, joka on 7,10 cm pitkä ja jonka halkaisija on 1,10 cm. Yleisessä tapauksessa diffuusioputkea käytettäessä absorboituneiden aineiden määrä on Fickin lain mukaan verrannollinen aineen ilmassa olevaan konsentraatioon, näytteenottoaikaan, aineen diffuusiokertoimeen ilmassa ja näytteenottoputken mittoihin. Tutkittavan aineen pitoisuus ilmassa saadaan siis seuraavan kaavan mukaan, jonka perusteella myös kaavat 4.10 ja 4.11 on laskettu:<sup>26</sup>

$$C = \frac{Q \cdot d}{A \cdot t \cdot D \cdot X} \quad 4.12$$

missä,

C = kaasun konsentraatio ilmassa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Q = absorptiotuotteiden määrä näytteessä ( $\mu\text{g}$ )

d = diffuusiopituus (m)

A = näyteputken pohjan pinta-ala ( $\text{m}^2$ )

t = näytteenottoaika (s)

D = diffuusiokerroin ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

X = korjauskerroin

Korjauskerrointa tarvitaan esimerkiksi typpidioksidin määrittämisessä nitriitinä TEA:n avulla. Se tarkoittaa typpidioksidimolekyylien muuttumissuhdetta nitriitiksi. Yleisesti käytössä oleva kerroin typpidioksidille on 0,63. Tätä kerrointa käytetään mm. NIOSH:in standardissa.<sup>25</sup> Plaisance *et al.*<sup>26</sup> mukaan typpidioksidin diffuusiokerroin on  $0,154 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  ja rikkidioksidin  $0,127 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  298 K:n lämpötilassa. Kaavassa oletetaan, että TEA:n absorptiotehokkuus on 100 %.

Palmesin diffuusioputkea käytettäessä tulosten lasku on hankalampaa kuin kalibroituja pumppua käytettäessä. Kalibroituja pumppua käytettäessä tiedetään virtausnopeus ja näytteenottoaika, josta saadaan helposti laskettua absorptioliuoksen läpi kulkeneen kaasun tilavuus.

Esimerkkinä typpidioksidin määrittämisestä diatsotointimenetelmällä voidaan mainita Gayathrin ja Balasubramanian<sup>27</sup> tutkimus, jossa absorptioliuoksena käytettiin kahta eri liuosta: TEA- ja natriumarseniittiliuosta. Kokeissa ilmaa pumpattiin 10 ml:n absorptioliuoksen läpi nopeudella 0,2 l/min 100 minuuttia (20 l), jonka jälkeen absorptioliuokset laimennettiin 50 ml:an absorptioliuoksella. Sen jälkeen diatsotointi

suoritettiin Neutral Red (toluyleenin punainen)-väriainereagenssilla, jonka absorptiomaksimi on vesiliuoksessa 530 nm:n kohdalla. Liuoksessa väri heikkenee diatsotointireaktion seurauksena. Spektrofotometrillä mitattiin värin intensiteetin pieneneminen, mistä voitiin laskea liuoksen nitraattipitoisuus, josta laskettiin typpidioksidipitoisuus. Työssä liuokseen lisättiin vielä bromia, jolloin diatsotointi tapahtui lähes välittömästi.

Perinteisempi tapa on lisätä TEA-liuokseen sulfaniilihappoa ja NEDA-liuosta, jolloin diatsotointireaktio tapahtuu ja väri muodostuu ennalta värittömään liuokseen. Tämän liuoksen absorptio mitataan aallonpituudella 530-540 nm. Molemmissa menetelmissä saatua absorbanssiarvoa verrataan nitriittistandardeista valmistettuun standardisuoran absorbanssiarvoihin. Näin voidaan laskea nitriitin määrä, josta taas vuorostaan lasketaan typpidioksidipitoisuus näytetilavuuden avulla. Esimerkiksi typpidioksidin määrittäminen NIOSH:in standardimenetelmällä määrittämiselle perustuu NEDA:n aiheuttamaan diatsotointireaktioon.<sup>17</sup>

Diatsotointimenetelmän tarkkuus riippuu paljon käytetystä näytemäärästä. NIOSH-menetyksessä<sup>17</sup> typpidioksidin määrittämisalue on 0,5-25 ppm kolmen litran näytemäärällä. Näytteenotto vaikuttaa menetelmän tarkkuuteen ja toistettavuuteen, joten nämä rajat pätevät vain kyseisen standardin mukaan tehtyyn mittaukseen. Kuten jo näytteenottokappaleessa mainittiin (kappale 3), näytteenkeräysnopeus vaikuttaa myös menetelmän tarkkuuteen. Näytteenottonopeuden on oltava tarpeeksi hidas, jotta määritettävä kaasu ehtii liueta absorptioliuokseen. Muuten vaarana on, että tulokset jäävät todellisia arvoja pienemmiksi.

## 5. Typpimonoksidi

### 5.1. NO:n ominaisuuksia lähteitä ja terveysvaikutuksia

Typpimonoksidi on väritön kaasu, joka on hieman ilmaa raskaampaa. Sen sulamispiste on  $-163,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kiehumispiste  $-151,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja liukoisuus veteen on  $73,4\text{ cm}^3/\text{l}$  ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Typpimonoksidi hapettuu ilmassa otsonin ja fotokemiallisten reaktioiden avulla typpidioksidiksi. Aineen terveydellisiä ohjeita on kerätty taulukkoon 2.3.

Maailmanlaajuisesti tärkein typpioksidien lähde on biologisesti syntynyt typpimonoksidi, jota syntyy luonnossa noin  $5 \cdot 10^8$  tonnia vuodessa.<sup>1,2</sup> Tästä määrästä suurin osa hapettuu ilmakehässä nopeasti muiksi typen oksideiksi. Suuri osa teollisuudessa vapautuvasta  $\text{NO}_x$ -kaasuista on typpimonoksidia, joka hapettuu nopeasti typpidioksidiksi.<sup>28</sup>  $\text{NO}_x$  kaasuja arvioitiin vapautuvan ilmakehään vuonna 1970 teollisuudesta noin  $5,3 \cdot 10^7$  tonnia vuodessa eli noin 10 % siitä määrästä, mitä  $\text{NO}_x$  kaasuja vapautuu vuosittain luonnosta.<sup>1</sup>

Typpimonoksidi ei ole ihmiselle yhtä vaarallista kuin typpidioksidi. On arvioitu, että typpidioksidi on 4-5 kertaa vaarallisempaa kuin typpimonoksidi.<sup>2</sup> Typpimonoksidin nopean hapettumisen vuoksi siihen ei ole kiinnitetty yhtä paljon huomiota kuin typpidioksidin. Hiiret, joita pidettiin 6-7 minuuttia typpimonoksidipitoisuudessa 2500 ppm taintuivat ja kuolivat 12 minuutin sisällä. Ne taintuneet hiiret, jotka tuotiin raittiiseen ilmaan 6-7 minuutin altistuksen jälkeen toipuivat nopeasti. Typpimonoksidialtistuminen aiheuttaa hypoksian, koska typpimonoksidi sitoutuu hemoglobiiniin.<sup>2</sup> Typpimonoksidia pidetään suhteellisen vaarattomana kaasuna, joka on ongelmallinen hapettuessaan typpidioksidiksi.<sup>1</sup>

## 5.2. NO:n kemiaa

Typpimonoksidi hapettuu ilmakehässä otsonin, erilaisten radikaalien tai äkillisen sähköpurkauksen vuoksi melko nopeasti typpidioksidiksi.<sup>8,20</sup>



Missä  $\text{NO}_2^* = \text{NO}_2$  elektronisesti virittyneessä tilassa

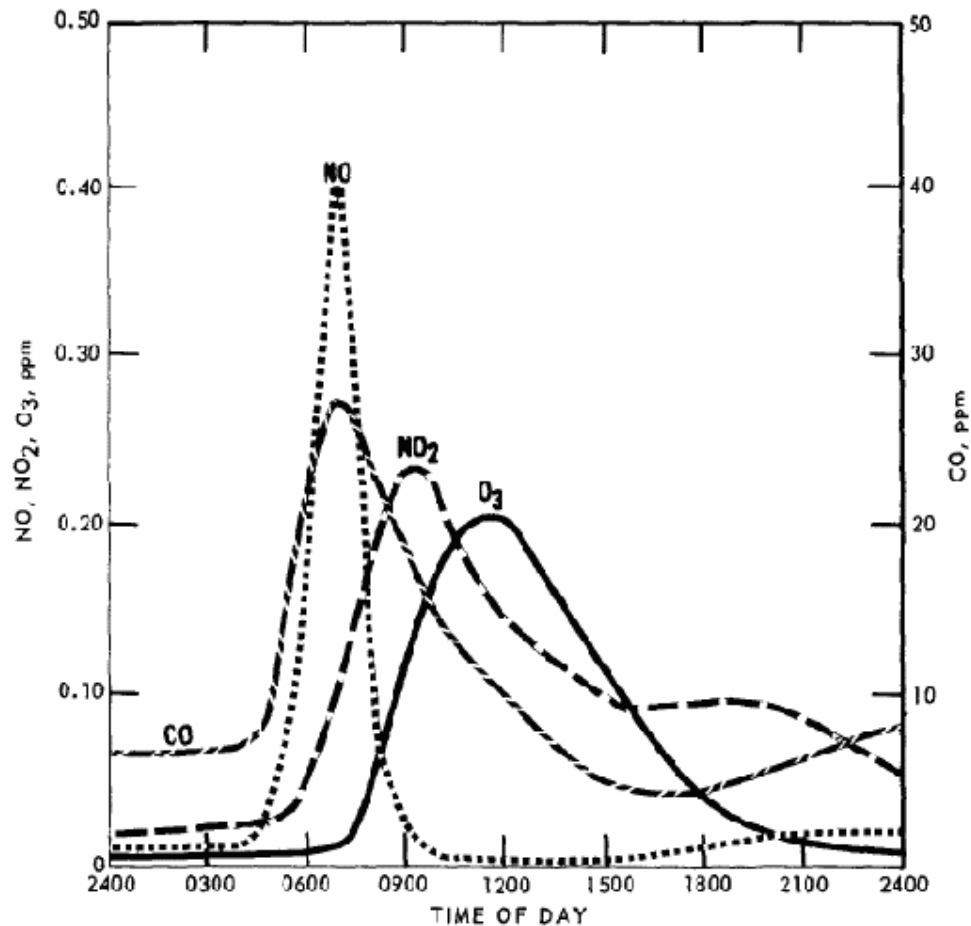
Tämä reaktio on hidas, kun typpimonoksidipitoisuus on alle 1 ppm, mutta nopeutuu pitoisuuksien kasvaessa voimakkaasti. Reaktionopeus kasvaa räjähdysmäisesti fotokemiallisessa prosessissa hiilivetyjen läsnäollessa.<sup>28</sup>

Typpimonoksidi on myös reaktiotuote korkeassa lämpötilassa tapahtuvassa typen ja hapen hajoamisreaktiossa:<sup>28</sup>



Reaktio jatkuu tasapainoon saakka, joka riippuu lämpötilasta, kaasujen konsentraatioista sekä kaasujen liikkumisesta erilaisille lämpötila- ja konsentraatioalueille.

Typpimonoksidin pitoisuus ilmassa riippuu voimakkaasti myös vuorokaudenajasta. Esimerkkinä typpimonoksidin, typpidioksidin, otsonin sekä hiilimonoksidin pitoisuuksien vuorokausivaihtelu Los Angelesissa on esitetty seuraavassa kuvassa (Kuva 5.5).<sup>28</sup>



Kuva 5.5. NO, NO<sub>2</sub>, CO ja O<sub>3</sub> pitoisuuksien vuorokausittaiset vaihtelut Los Angelesissa 19.7.1965

Kuvasta nähdään, että ennen aamua typpiyhdisteiden pitoisuudet ovat alhaisia ja vakaita. Typpimonoksidin pitoisuus kasvaa aamulla kello kuuden ja kahdeksan välillä huomattavasti. Tämä johtuu yön jälkeen tapahtuvasta ihmisen toiminnasta, lähinnä liikenteen määrän kasvusta, joka johtaa typpimonoksidin syntyyn. Aamupäivän aikana auringon ultraviolettisäteilytaso kasvaa, jolloin typpimonoksidi hapettuu nopeasti typpidioksidiksi, jonka määrä kasvaa selvästi. Liikenteestä johtuva toinen suuri typpimonoksidin vapautuminen tapahtuu noin kello 17.00-20.00, mutta vaikka auringon ultraviolettisäteilyä ei enää juuri ole saatavilla, on otsonia on ilmakehässä sen verran,

että otsoni hapettaa typpimonoksidin typpidioksidiksi. Kuvaajassa ei nähdä isoa typpimonoksidipitoisuutta, mutta typpidioksidipitoisuuden lasku taittuu. Otsonin loppuessa myös hapettumisreaktio pysähtyy. Tämä on esimerkki siitä, miten ihmisen toiminta ja aurinko vaikuttavat typpiyhdisteiden määrään ilmakehässä.<sup>28</sup>

### **5.3. NO:n näytteenottotapoja**

Typpimonoksidin näytteenottomenetelmät ovat hyvin samankaltaisia kuin typpidioksidin. Typpimonoksidi voidaan absorboida vastaavaan rikkihappovetyperoksidiliuokseen<sup>15</sup> kuten typpidioksidikin. Trietanoliamiiniabsorptiota käytetään myös typpimonoksidin määrittämisessä. Typpidioksidi määritetään normaalisti ensimmäisestä absorptioliuoksesta. Tämän jälkeen otetaan näyte, jonka näyteilmassa oleva NO hapetetaan NO<sub>2</sub>:ksi ennen absorptiota. Saadusta näyteliuoksesta analysoidaan typpidioksidi nitriittinä. Näytteiden NO<sub>2</sub>-määrän erotuksena saadaan typpimonoksidin määrä.<sup>15,16</sup> Hapettimena voidaan käyttää esimerkiksi kromaattia<sup>17</sup>, permanganaattia<sup>16</sup> tai UV-valoa<sup>16</sup>.

### **5.4. NO:n määrittämenetelmiä**

Typpimonoksidi on mahdollista määrittää pääsääntöisesti vastaavilla menetelmillä kuin typpidioksidikin. Typpidioksidin ja typpimonoksidin summan määrittäminen on myös yleistä. Typpimonoksidi voidaan määrittää mm. kromatografisesti, kemiluminesenssilla ja spektrofotometrisesti. Kemiluminesenssi soveltuu typpimonoksidin määrittämiseen erityisen hyvin, sillä typpimonoksidin reaktio otsonin kanssa on erittäin spesifinen ja reaktiosta aiheutuvan kemiluminesenssiemission intensiteetti on suoraan verrannollinen typpimonoksidin määrään näytteessä. Typpimonoksidin kemiluminesenssimäärittäminen on nykyään harvinaista, sillä pääsääntöisesti typpimonoksidi määritetään kuten

typpidioksidi. Toinen vaihtoehto on, että typpimonoksidi hapetetaan typpidioksidiksi ennen analysointia ja määritetään typpidioksidina. Otsonin ja typpimonoksidin kemiluminesenssireaktiossa saadaan ainoastaan typpimonoksidin määrä. Reaktio toimii myös toisinpäin, eli myös otsonin määrä on mahdollista määrittää tämän reaktion avulla.

Ionikromatografilla tehtävä NO:n määrittäminen TEA-absorptiolla tapahtuu NO:n ja NO<sub>2</sub>:n summamäärittämisellä. Nonomura *et al.*<sup>16</sup> määrittivät absorptioliuoksesta ensin typpidioksidin pitoisuuden, jonka jälkeen näyte hapetettiin UV-valon avulla. Näyte analysoitiin uudelleen ja kun tämän määrittämisen tuloksesta vähennettiin ensimmäisen määrittämisen typpidioksidipitoisuus, saatiin laskettua typpimonoksidipitoisuus. Ionikromatografian asetukset on esitetty kappaleessa 4.4.

Kemiluminesenssimäärittäminen perustuu typpimonoksidin ja otsonin väliseen reaktioon (reaktiot 5.1 ja 5.2), jossa vapautuu kemiluminesenssiemissio, jonka intensiteetti on verrannollinen typpimonoksidin pitoisuuteen. Menetelmän etuina ovat erittäin matala määrittämiss raja sekä se, että määrittäminen voidaan tehdä suoraan kaasusta sopivan pumpun avulla. Luminolia voidaan myös käyttää typpimonoksidin määrittämiseen, jos typpimonoksidi hapetetaan ensin typpidioksidiksi.<sup>20</sup> Typpimonoksidimäärittämisen ongelmana on laitteen kalibrointi.<sup>28</sup> Typpimonoksidi hapettuu ilmassa helposti typpidioksidiksi, joten typpimonoksidikaasun laimentaminen ilmalla saattaa aiheuttaa väärän mittaustuloksen. Standardikaasun valmistaminen taas on hankalaa typpimonoksidin matalan kiehumispisteen vuoksi (-163,6 °C).



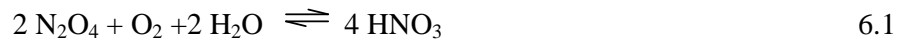
## 6. Typpihappo

### 6.1. HNO<sub>3</sub>:n terveysvaikutukset

Typpihappo aiheuttaa limakalvoille muodostuessaan ödeeman.<sup>2</sup> Vesiliuoksesta höyrystyessään typpihappo muodostaa NO<sub>x</sub>-yhdisteitä, jotka muodostavat kosteilla pinnoilla HNO<sub>3</sub>:a, joten hengitettynä typpihappokaasut aiheuttavat vastaavia terveysvaikutuksia kuin NO<sub>2</sub>.<sup>4</sup> Se on syövyttävä ja erittäin vaarallinen aine joutuessaan limakalvoille tai silmiin, koska se denaturoi proteiineja.

### 6.2. HNO<sub>3</sub>:n kemiallisia ominaisuuksia

Typpihappoa syntyy typpidioksidin, dityppitetroksidin tai dityppipentoksidin reagoidessa veden kanssa (kappale 7, reaktiot 7.2, 7.4 ja 7.5). Typpihappo ja vesi muodostavat atseotrooppiseoksen, jonka vuoksi typpihappo on usein 50-70 p-%. Teollisessa mittakaavassa typpihappoa valmistetaan dityppitetroksidista:<sup>8</sup>

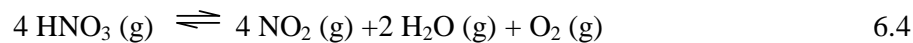


Vesiliuoksessa olevan typpihapon kaasuuntuminen tapahtuu seuraavan reaktioketjun mukaan 298,1 K:ssa:<sup>29</sup>



Kaasumainen typpihappo reagoi ilmassa ammoniakin kanssa muodostaen ammoniumnitraattia (kappale 8.3). Tämä on tärkeä typpihapon neutralointireaktio ilmassa.

Kaasumainen typpihappo hajoaa edelleen fotokemiallisesti typpidioksidiksi, hapeksi ja vedeksi seuraavan reaktion mukaan:<sup>8,29,30</sup>



Johnston *et al.* käsittelivät typpihapon fotolyysiä artikkelissaan.<sup>30</sup> Ensisijaisesti typpihapon fotolyysi tapahtuu seuraavasti:



Reaktiossa 8.5 syntynyt OH<sup>·</sup>-radikaali reagoi edelleen



Dityppipentoksidi on epästabiili yli 273 K:n lämpötilassa.<sup>8</sup> Se hajoaa typpidioksidiksi (tai dityppitetroksidiksi) ja hapeksi:



Näin ollen reaktioiden 6.5-6.8 kokonaisreaktio on reaktio 6.4.

### 6.3. HNO<sub>3</sub>:n määrittäminen ja näytteenottotapoja

Typpihappo on mahdollista määrittää ilmasta kemiluminesenssilla, kun typpihappo absorboidaan WO<sub>3</sub>-matriisiin.<sup>31</sup> Toinen vaihtoehto on käyttää ionikromatografiaa, jolloin kaasut voidaan absorboida esimerkiksi vesipestyyn silikageeliabsorptioputkeen.<sup>32</sup> Samalla ionikromatografisella menetelmällä voidaan määrittää myös vetykloridihappo ja rikkihappo. Menetelmän mittausalue näille yhdisteille on noin 0,01-5 mg/m<sup>3</sup> 50 litran ilmanäytteessä. Kemiluminesenssimenetelmässä typpihappo määritetään typpioksidina. McClenny & Galley<sup>31</sup> saivat kemiluminesenssimenetelmällään havaintorajaksi 0,07 ppb, kun näytettä pumpattiin nopeudella 1,0 l/min 20 minuutin ajan volframihapolla päällystetyn absorptioputken läpi. Absorptiomenetelmä keräsi ilmasta myös ammoniakkia, joka voitiin määrittää samasta näytteestä.

Kemiluminesenssimäärittämisessä<sup>31</sup> käytettiin automaattista laitetta. Laitteisto sisälsi pumpun, He-O<sub>2</sub>(80:20)-kantajakaasujakelijan, lämmitettävän WO<sub>3</sub>-diffuusioputken, kultamuuntimen sekä NO<sub>x</sub>-mittauslaitteen (kemiluminesenssi). Lisäksi laitteisto käsitti tarvittavan määrän virtausmittareita sekä venttiilejä kaasujen virtauksen ohjaukseen. Laitteistoon pumpattiin ilmaa nopeudella 1,0 l/min 20 minuutin ajan, jolloin HNO<sub>3</sub> ja NH<sub>3</sub> absorboituivat WO<sub>3</sub>-putkeen. Näytteenoton jälkeen näytteenotto- ja pumppuventtiilit suljettiin ja He-O<sub>2</sub>-kaasuvirtaus asetettiin virtauslukemaan 60 cm<sup>3</sup>/min sekä virtaus käännettiin analysaattorille. Kaasu virtasi laitteiston läpi 10 minuutin ajan, jolloin mitattiin taustaemissio. Tämän jälkeen WO<sub>3</sub>-putkea lämmitettiin sähköisesti, jolloin NH<sub>3</sub> ja NO<sub>2</sub> vapautuivat ja ne virtasivat kantajakaasun mukana kultamuuntimen läpi, jossa NO<sub>2</sub> pelkistyi ja NH<sub>3</sub> hapettui typpimonoksidiksi. Virtaus johti näytteen edelleen analysaattorille, josta saatiin spektri. Typpidioksidi vapautui ennen ammoniakkia WO<sub>3</sub>-putkea lämmittäessä, joten NO<sub>2</sub>-signaali tuli ensin. Pitoisuudet

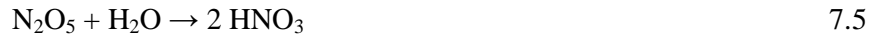
saatiin määritettyä integroimalla signaalit, tuntemalla näytetilavuus sekä muuntamalla mitatut typpimonoksiditulokset typpihappo- ja ammoniakkituloksiksi.

Typpihapon näytteenotossa on huomioitava joitakin tärkeitä seikkoja, joita Večeřa & Dasgupta<sup>33</sup> ovat käsitelleet tutkimuksessaan. Ionikromatografisesti typpihappo määritetään usein nitraattina, jolloin ilmassa olevat kiinteät nitraattiyhdisteet häiritsevät näytteenottoa. Tätä ongelmaa on yritetty ratkaista käyttämällä erilaisia suodattimia. Suodattimien on kuitenkin havaittu absorboivan typpihappoa sekä niihin jäänyt  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  saattaa myös reagoida happaman aerosolin kanssa vapauttaen näin kaasumaista typpihappoa näytteeseen. Myös McClenny & Galley<sup>31</sup> esittämässä menetelmässä on havaittu tuntemattomia häiriöitä.<sup>33</sup> Typpihapon pitoisuus on mahdollista määrittää myös diatsotoimalla. Tämä tosin vaatii liuenneen nitraatin pelkistämisen esimerkiksi kupari-kadmiumkolonnilla. Večeřa & Dasgupta<sup>33</sup> yhdistivät ionikromatografiset ja spektrofotometriset menetelmät käyttämällä anioninvaihtajia liuennneiden anionien konsentroidiin, jotka johdettiin erotuskoloniin, missä  $\text{NO}_2^-$  ja  $\text{NO}_3^-$  -anionit saatiin erotettua toisistaan. Nitraatti-ionit johdettiin Cu/Cd-kolonin läpi ja tätä seurasi värireagenssin lisäys. Nitriitti-ionit johdettiin suoraan värinlisäykseen. Mittaamalla absorptiot saatiin selville sekä  $\text{HNO}_3$  että  $\text{HNO}_2$  pitoisuudet ilmassa.

## 7. Typen oksidien liukoisuuksista vesiliuoksiin

Typen oksidien liukoisuus veteen on syytä käsitellä yhtenä kokonaisuutena, sillä niiden komponenttien keskinäinen suhde ilmassa vaikuttaa voimakkaasti liukoisuuteen.

Typen oksidit liukenevat veteen muodostaen typpihappoa tai typpihapoketta:<sup>34</sup>



Reaktiot 7.2 ja 7.4 ovat samanlaisia johtuen typpidioksidin ja dityppitetroksidin termodynaamisesta tasapainosta. Dityppitetrokside on huomattavasti liukoisempi 25 °C:een veteen kuin typpidioksidi.

Typpihappo on melko pysyvä yhdiste liuoksessa, kun taas typpihapoke voi hajota vapauttaen typpioksidia:<sup>34</sup>



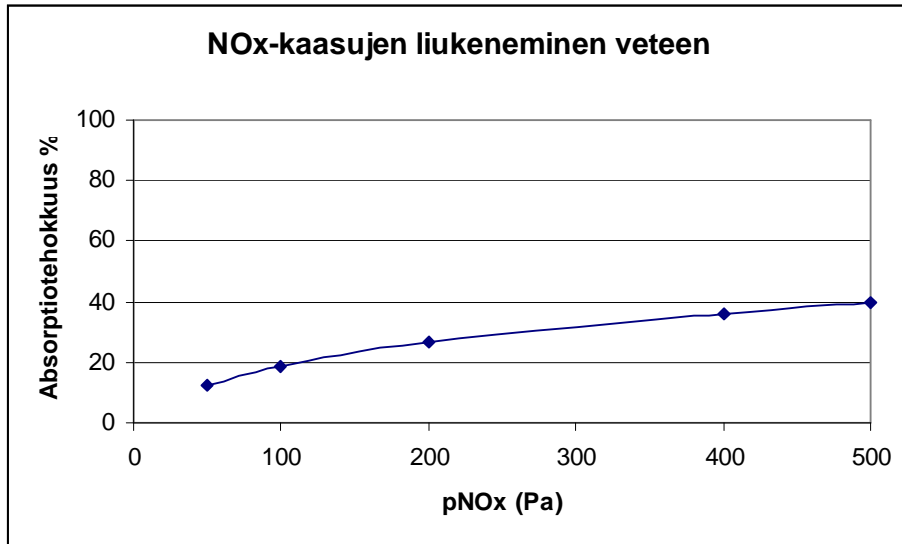
Thomas ja Vanderschuren<sup>34,35</sup> ovat julkaisseet useita tutkimuksia koskien typen oksidien absorptiota typpihappoliuoksiin<sup>35</sup> sekä veteen ja natriumhydroksidiliuoksiin.<sup>34</sup>

Artikkelien mukaan typen oksidien absorptiotehokkuuteen vaikuttaa moni tärkeä tekijä.

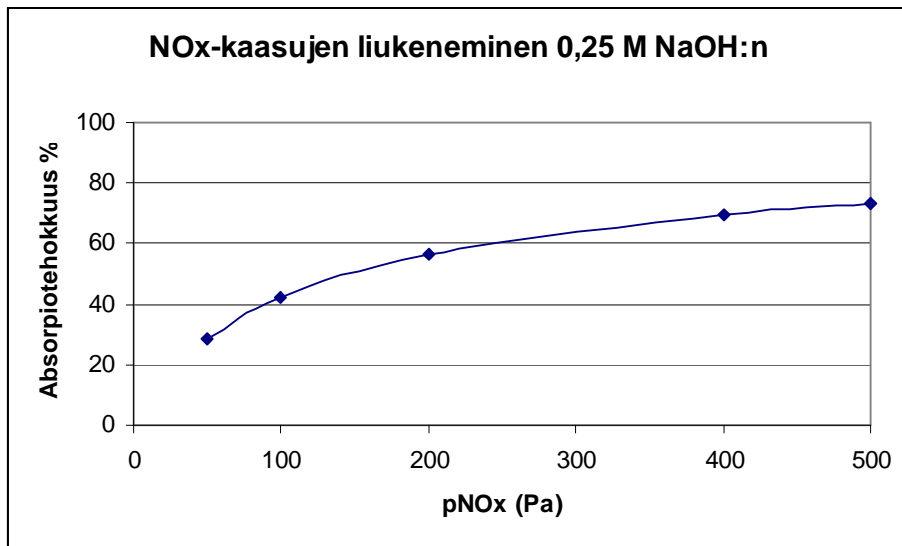
Hapetusuhde (oxidation ratio, OR), joka on typpidioksidin osapaineen suhdetta typen oksidien kokonaispaineeseen ( $p_{\text{NO}_2}/p_{\text{NO}_x}$ ), on erittäin tärkeä tekijä. Yleisesti ottaen, typpidioksidi ja dityppitetrokside absorboituvat sitä tehokkaammin mitä korkeampi OR

prosentti on. Dityypitrioksidi taas saavuttaa absorptiomaksimin, kun OR on noin 40-50 %. Lämpötila vaikuttaa typen oksidien absorptiotehokkuuteen negatiivisesti. Typen oksidien liuotessa muodostuu siis typpihapoketta tai typpihappoa. Alhaisella hapetussuhteella muodostuu pelkästään typpihapoketta ( $OR < 10$ ), jonka jälkeen myös typpihappoa alkaa muodostua, kunnes OR suhde on 100 % jolloin muodostuu 50 %  $HNO_3$  ja 50 %  $HNO_2$ . Typpihapokkeen määrä liuoksessa taas vaikuttaa liuoksen absorptiotehokkuuteen. Mitä vähemmän typpihapoketta hajoaa liuoksessa, sen parempi absorptiotehokkuus. Tämän vuoksi Thomas ja Vanderschuren lisäsivät typpihappoliuokseen vetyperoksidia, joka hapetti typpihapokkeen typpihapoksi estäen näin hajoamisen. Menetelmää on tarkoitus käyttää teollisuudessa typpipäästöjen sitomiseen.

Typen oksidien absorptiotehokkuus riippuu siis ainakin liuoksesta, lämpötilasta, hapetussuhteesta, yksittäisen oksidin osapaineesta,  $NO_x$  kokonaispaineesta ja typpihapokkeen määrästä. Kun muuttujia on näin paljon on vaikeaa tehdä hyvää selvitystä typen oksidien liukoisuuksista eri liuottimiin. Thomas ja Vanderschuren<sup>34</sup> ovat laskeneet absorptiotehokkuuksia vedelle ja 0,25 M natriumhydroksidiliuokselle, kun OR on 50 % ja lämpötila 20 °C (Kuvat 7.7 ja 7.8).



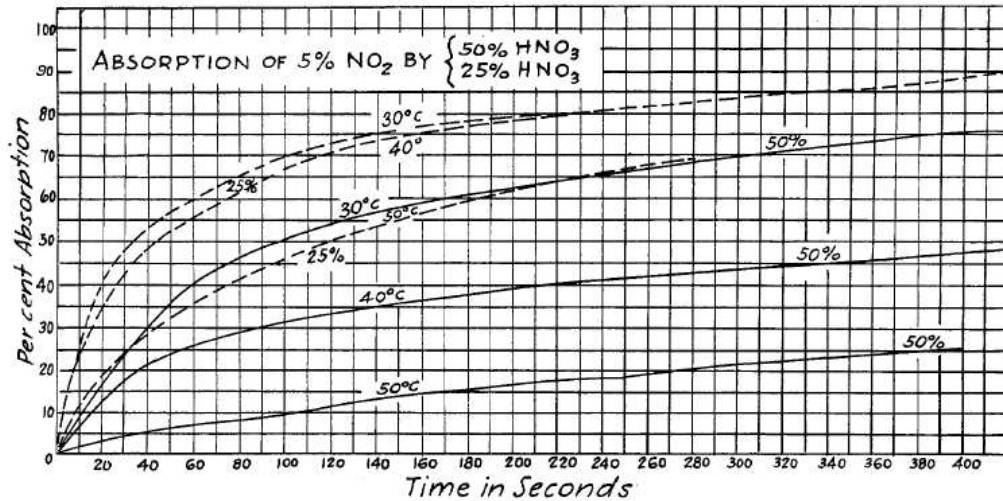
Kuva 7.7. NO<sub>x</sub>-kaasujen liukeneminen veteen, kun OR on 50 % ja T = 20 °C



Kuva 7.8. NO<sub>x</sub>-kaasujen liukeneminen 0,25 M NaOH:n, kun OR on 50 % ja T = 20 °C

Kuvista 7.7 ja 7.8 nähdään selvästi, että natriumhydroksidiliuos absorboi typen oksideita huomattavasti tehokkaammin kuin vesi. Näin saadaan viite siitä, että myös pH vaikuttaa huomattavasti absorptiotehokkuuteen.

Typpidioksidin liukenemista typpihappoon on myös tutkittu. Rideal<sup>36</sup> tutki artikkelissaan typpidioksidin liukenemista typpihappoon. Ilman suhteen 5 %:n typpidioksidin liukenevuus eri lämpöisiin 25 % ja 50 % typpihappoliuoksiin on tutkimuksen mukaan seuraava (Kuva 7.9):<sup>36</sup>



Kuva 7.9. 5 % typpidioksidin absorptiotehokkuus 25 % ja 50 % HNO<sub>3</sub>-liuoksiin lämpötilan ollessa 30 °C, 40 °C ja 50 °C

Kuvasta 7.9 nähdään, että typpidioksidin liukeneminen on melko nopeaa. Liukenevuus on selvästi parempi laimeassa hapossa ja myös matalammassa lämpötilassa. Huomattavaa on, että 25 % typpihapon absorptiotehokkuus yltää jopa yli 80 % absorptiotehokkuuteen. Ridealin mittaustuloksia on vaikeaa verrata Thomasin ja Vanderschurenin tuloksiin, sillä tutkimusolosuhteet olivat niin erilaisia. Thomasin ja Vanderschurenin julkaisemat tulokset ovat selvästi monipuolisempia kuin Ridealin, jonka kuvaaja on tosin yksinkertaisempi tulkita.

Kirjallisuudesta löytyy erittäin vähän tietoa typen oksidien liukoisuuksista ja tieto on usein melko vanhaa. Se saattaa johtaa siihen, että typen oksidien liukoisuuden



tutkiminen ja tulosten tulkitseminen on hyvin vaikeaa, jonka vuoksi typen oksidien liukoisuus vesiliuoksiin on käsitelty tässä työssä erikseen.

## **8. Ammoniakki**

### **8.1. NH<sub>3</sub>:n ominaisuuksia, lähteitä ja terveysvaikutuksia**

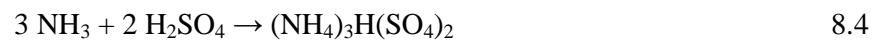
Ammoniakki on väritön ja pistävän hajuinen kaasu. Sen sulamispiste on -77,7 °C ja kiehumispiste -33,4 °C sekä liukoisuus veteen 900 g/l (0 °C). Ammoniakki voi leimahtaa itsestään, jos ilman ammoniakkin tilavuusprosentti on välillä 15,5-26,6 %.<sup>2</sup> Aineen terveydellisiä ohjearvoja on kerätty taulukkoon 2.3.

Suurin osa ilmakehään vapautuvasta ammoniakista syntyy biologisen toiminnan seurauksena. Sitä ei pidetä tärkeänä antropogeenisena saastuttajana, koska ammoniakkia tuotetaan vuosittain vain noin  $4 \cdot 10^6$  tonnia maailmassa. Biologisesti sitä syntyy valtavasti; on arvioitu, että biologisesti vuosittain syntyy  $1,17 \cdot 10^9$  tonnia ammoniakkia.<sup>1</sup> Ilmakehän ammoniakkitaustapitoisuudet vaihtelevat 1 ja 20 ppb:n välillä.

Ihminen voi tunnistaa ammoniakkin sen hajusta, jos ammoniakkin pitoisuus on suurempi kuin 5 ppm. Ammoniakkin pitoisuuden ollessa 20 ppm tai yli, se on helposti havaittavissa hajusta, joka on nenää ärsyttävä, jos pitoisuus ylittää 100 ppm. Ammoniakkipitoisuuden ollessa suurempi kuin 400 ppm limakalvot voivat tuhoutua. Jatkuvassa altistuksessa vaarana on myös keratiinin, rasvan ja kolesterolin liukeneminen. Näin ollen yleisin kuolinsyy ammoniakkialtistuksessa on ödeema. Ammoniakki on tappava eläimille, jos niitä altistetaan noin tunti pitoisuudessa 5000-10000 ppm.<sup>2</sup>

## 8.2. NH<sub>3</sub>:n kemiaa

Emäksinen ammoniakki reagoi sekä typpihapon että rikkihapon kanssa muodostaen neutraaleja suoloja. Reaktiot ovat tärkeitä luonnossa syntyvien typpihapon ja rikkihapon neutralointireaktioita:<sup>1</sup>

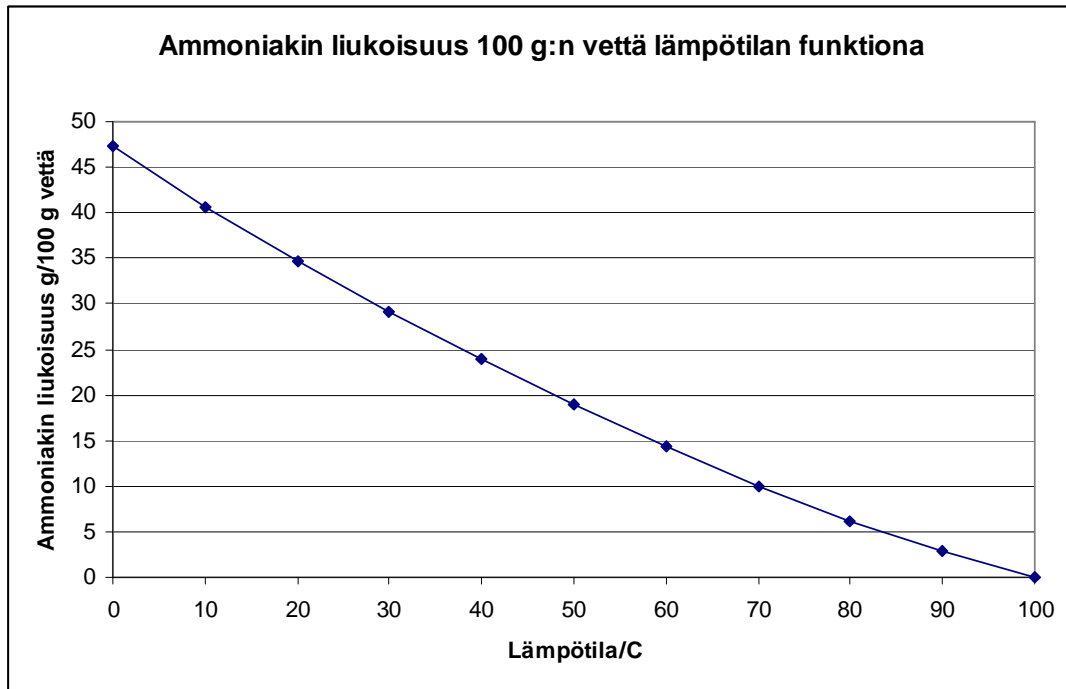


Reaktiotuotteet ylhäältä lukien ovat ammoniumnitraatti, ammoniumvetysulfaatti, ammoniumsulfaatti sekä letovisiitti.

Petriconi & Papee<sup>37</sup> ovat tutkineet ammoniumnitraatin reaktioita ilmakehässä. Ammoniumnitraatti on erittäin helposti hajoava reaktiotuote, joka hapettuu herkästi erittäin eksotermisesti. Tutkimuksen mukaan ammoniumsuolat hajoavat lopulta typeksi, typen oksideiksi, hapeksi ja vedeksi.

### 8.3. NH<sub>3</sub>:n liukoisuus veteen

Ammoniakin liukoisuutta veteen kuvataan seuraavassa (kuva 8.5):<sup>38</sup>



Kuva 8.5. Ammoniakin liukoisuus veteen lämpötilan funktiona.

Kuvasta 8.5 nähdään, että ammoniakin liukoisuus veteen lämpötilan funktiona on lähes lineaarisesti laskeva lämpötilan kasvaessa. Veden kiehumispisteessä ammoniakkia ei enää liukene lainkaan veteen. Ammoniakin liukoisuus veteen on suurempi kuin minkään muun kaasun.<sup>8</sup> Tämä johtuu vetysidoksen muodostumisesta NH<sub>3</sub>:n ja H<sub>2</sub>O:n välille.

### 8.4. NH<sub>3</sub>:n näytteenottotapoja

Kaasumaisen ammoniakin absorptio perustuu ammoniakin muuttumiseen ammoniumioniksi happamissa olosuhteissa. Näin ollen absorptioliuoksena käytetään usein rikki- tai boorihappoliuosta. Liuosten ongelmana kuitenkin on epäkäytännöllisyys ja jopa riski, että käytetyt hapot vaurioittavat näytteenottopumppua tai tapahtuu vuotoja. Ratkaisuksi on kehitetty rikkihappokäsittely silikageeli, jota käytetään esimerkiksi

NIOSH:in standardissa.<sup>39</sup> Asada *et al.*<sup>40</sup> käyttivät absorboijana huokoista hiiltä, jonka pinnassa oli useita happamia ryhmiä. Näin he saivat valmistettua näytteen, joka voitiin analysoida ionikromatografilla.

Westra *et al.*<sup>42</sup> käyttivät ammoniakkin absorptioon o-ftaalialdehydi(OPA)-päällystettyä lasista kaasunäytteenottopulloa. Pullo jäähdytettiin ensin nestemäisessä työssä, jolloin pulloon saatiin alipaine. Tämän jälkeen venttiili avattiin, ja pullon sisään imeytyi tunnettu määrä kaasua. OPA-reagenssi ja ammoniakki muodostivat ammoniakkijohdannaisen, jonka fluoresenssista oli mahdollista määrittää ammoniakkin pitoisuus.

## 8.5. NH<sub>3</sub>:n määritysmenetelmiä

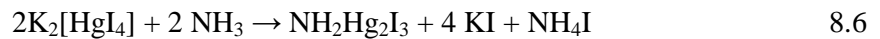
Ammoniakki määritetään ilmasta yleisimmin kolorimetrisesti, ioni-selektiivisellä elektrodilla<sup>43</sup> tai ionikromatografilla.<sup>40</sup> Kolorimetrisissä menetelmissä värireagenssina käytetään useimmin joko indofenolin sinistä tai nesslerin reagenssia. Kaasumaisen ammoniakkin määrittäminen on tehty myös potentiometrisellä titrauksella<sup>41</sup>, fluorometrisesti<sup>42</sup> sekä mikroaltoaemission avulla.<sup>44</sup> Ammoniakkin määrittäminen happo-emästitrauksen avulla on myös mahdollista, mutta se on melko epätarkkaa.<sup>45</sup>

Yleensä ammoniakkia analysoitaessa se absorboidaan sopivaan absorptioliuokseen. Tavallisimmat ammoniakkin absorptiomenetelmät on esitetty kappaleessa 3.1.3.

Ammoniakkin määritysmenetelmät absorptioliuoksesta ovat käytännössä samanlaiset kuin liuoksessa olevan ammoniakkin määrittäminen esimerkiksi vesinäytteestä kjeldahl-tislauksen jälkeen. Ammoniumioni reagoi sopivissa olosuhteissa värireagenssiaineen kanssa muodostaen yhdisteen, jolla on voimakas absorptiomaksimi näkyvän valon alueella. Absorption voimakkuus noudattaa Lambert-Beerin lakia tietyllä pitoisuusalueella ja on näin verrannollinen ammoniumin pitoisuuteen liuoksessa.

Mittaamalla absorptio spektrofotometrillä ja vertaamalla sitä standardisuoraan voidaan laskea ammoniumin pitoisuus liuoksessa. Lisäksi tulee absorptioliuoksen läpi virrannut ilmamäärä tuntea, jotta ilman ammoniakkipitoisuus saadaan laskettua. Käytetyin spektrofotometrinen menetelmä ammoniumin määrittämiseen on määrittäminen indofenolin avulla. Sitä käsitellään tarkemmin kappaleessa 8.6.

Nesslerin reagenssia on myös käytetty paljon ammoniakkin määrittämiseen. Nesslerin reagenssin ongelmana on sen sisältämä elohopea. Ammoniakin ja nesslerin reagenssin reaktio on seuraava:<sup>46</sup>



Reaktiossa syntyy oranssinruskea tuote, joka voidaan mitata spektrofotometrisesti.

Ionikromatografia soveltuu myös hyvin ammoniakkin määrittämiseen ilmasta. Rahmat Ullah *et al.*<sup>47</sup> määrittivät artikkelissaan ammoniakkin erittäin tarkasti, jopa 0,1 ppbv:n tarkkuudella. Menetelmässä mitattiin myös useita muita ilman typen ja rikin yhdisteitä.

Laitteiston mittausparametrit olivat seuraavat:

Erotuskolonne	AS15-5
Esikolonne	AG15-5
Elektrodialyyttinen supressori	Ultra-II; SUP
Pumppu	Isokraattinen
Detektori	Johtokykydetektori
Eluentti	15 mM NaOH
Virtausnopeus	0,60 ml/min

NIOSH:lla on myös olemassa standardi ammoniakkin määrittämiseen ilmastasta.<sup>39</sup> NIOSH-standardissa eluenttina käytetään 48 mM HCl/4 mM DAP (diaminopropionihappo·HCl)/4 mM L-histidiini·HCl-liuosta. Molemmissa menetelmissä detektointi perustuu johtokykydetektoriin ja ammoniakki määritetään ammoniumionina.

### **8.5.1. NH<sub>3</sub>:n määrittäminen spektrofotometrisesti indofenolin sinisen avulla**

Ammoniakki on mahdollista määrittää spektrofotometrisesti eri tavoin. Edellisessä kappaleessa esiteltiin kolorimetrinen määrittäminen nesslerin reagenssin avulla. Menetelmän huonona puolena on siinä käytetty elohopea. Nykyaikaisempi ja suositumpi menetelmä ammoniakkin spektrofotometriseen määrittämiseen on määrittäminen indofenolin sinisen avulla. Määrittäminen on nopeampi, yksinkertaisempi, herkempi ja ympäristöystävällisempi kuin ammoniakkin määrittäminen nesslerin reagenssin avulla.

Ammoniakkin määrittäminen indofenolin sinisen avulla on myös NIOSH:in standardi.<sup>48</sup> Menetelmässä ilmanäyte pumpataan rikkihappokäsitellyn silikageeliputken läpi, jolloin ammoniakki jää putkeen. Näytteenoton loputtua silikageeli siirretään näyteputkeen, jossa siihen lisätään 20 ml vettä, jotta ammoniakki saadaan desorptoitua. Putki suljetaan ja sitä ravistellaan voimakkaasti. Näyte voidaan mitata vuorokauden kuluttua. Itse värireaktio perustuu ammoniakkin, hypokloriitin ja indofenolin sinisen väliseen reaktioon, jossa ammoniakki sitoutuu indofenolin siniseen.<sup>49</sup> Reaktiota katalysoi natriumnitroprussidi.

Bolleter *et al.*<sup>49</sup>-menetelmässä optimaalinen mittausalue liuoksessa olevalle ammoniakkipitoisuudelle oli 0,3-3,0 ppm. NIOSH:in standardimenetelmän<sup>48</sup> määrittämisalue on 0,2-400 ppm 10 litran ilmanäytteestä. Taulukossa 2.3 ammoniakkin ohje-arvo 8 tunnin työpäivälle on alle 25 ppm. Näin indofenolin sininen sopii työilman ammoniakkipitoisuuden mittaamiseen erinomaisesti.

## 9. Rikkidioksidi

### 9.1. SO<sub>2</sub>:n ominaisuuksia, lähteitä ja terveysvaikutuksia

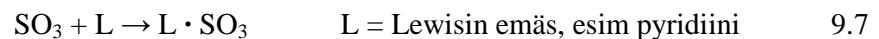
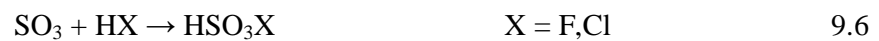
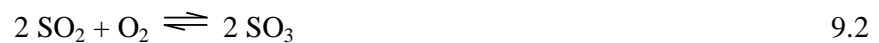
Rikkidioksidia syntyy rikkiä poltettaessa ja sen haju tunnetaankin poltetun rikin hajuna. Se on väritön, ärsyttävä kaasu, jonka sulamispiste on -72,7 °C ja kiehumispiste -10,0 °C. Rikkidioksidin liukoisuus veteen on 8,5 g/100 ml vettä (25 °C). Rikkidioksidi reagoi veden kanssa muodostaen rikkihapoketta. Aineen terveydellisiä ohjearvoja on kerätty taulukkoon 2.3.

Rikkidioksidia vapautuu ilmakehään suuria määriä sekä luonnollisesti että antropogeenisesti. Rikkidioksidia syntyy aina, kun rikki palaa kuten esimerkiksi metallisulfidimalmien ja rikkiä sisältävien fossiilisten polttoaineiden palaessa. Rikin oksideja tunnetaan useita, joista rikkidioksidi on selvästi yleisin. Rikkitrioksidia syntyy rikkidioksidin hapettuessa. Rikkidioksidi on tunnetuimpia ärsyttäviä kaasuja. Ilmakehässä rikkidioksidin taustapitoisuus on pieni, noin 1 ppb, mutta hetkellisesti kaupungeissa rikkidioksidipitoisuus nousee 0,1-0,5 ppm:ään liikenteen vuoksi. Suurimmat mitatut pitoisuudet tavataan isojen metallisulattojen lähellä. Tällöin pitoisuudet ovat välillä 1,5-2,3 ppm.<sup>1,2</sup>

Rikkidioksidi on ärsyttävä kaasu, joka pitoisuuksissa 6-12 ppm ärsyttää nenää ja kurkkua. Ihminen havaitsee rikkidioksidin, kun sen pitoisuus on noin 0,3-1,0 ppm lähinnä mausta. Pitoisuuden ylittäessä 3 ppm rikkidioksidi on helposti havaittavissa sen ominaisuuksista. Pitoisuuden ylittyessä 20 ppm rikkidioksidi alkaa ärsyttää silmiä. Krooninen altistus rikkidioksidille, kun pitoisuus on jatkuvasti yli 30 ppm, voi aiheuttaa aistien turtumista, virtsan happamoitumista sekä väsymystä. Myös ödeema on mahdollinen. Hiirelle tappava määrä rikkidioksidia on 130 ppm:n vuorokausialtistus.<sup>2</sup>

## 9.2. SO<sub>2</sub>:n kemiaa

Rikkidioksidia käytetään teollisuudessa rikkihapon valmistukseen.<sup>2</sup> Rikkidioksidi liukenee veteen muodostaen rikkihapoketta, joka voi edelleen hapettua rikkihapoksi. Nämä reaktiot tapahtuvat myös luonnossa ja aiheuttavat happamia sateita. Rikkihappoa syntyy myös suoraan, kun rikkitrioksidi reagoi veden kanssa. Seuraavassa on esitetty rikin ja sen oksidien reaktioita:<sup>1,8</sup>



Reaktiossa 9.1 rikki palaa, jolloin syntyy rikkidioksidia. Rikkidioksidi hapettuu hitaasti ilmassa rikkitrioksidiksi (reaktio 9.2), joka reagoi veden kanssa muodostaen rikkihappoa (reaktio 9.3). Rikkidioksidi reagoi veden kanssa muodostaen rikkihapoketta (reaktio 9.4). Reaktio 9.5 on reaktioiden 9.2 ja 9.3 kokonaisreaktio. Rikkidioksidin reaktiot ilmakehässä ovat erittäin monimutkaisia ja yllä esitetty reaktioketju (reaktiot 9.2-9.5) on tiivistelmä koko reaktioketjusta. Reaktio voi edetä myös katalyyttisesti ja fotokemiallisesti. Yllä esitetty suora hapetusreaktio (reaktio 9.2) on erittäin hidas eikä sillä uskota olevan suurta merkitystä rikkidioksidin hapettumisessa ilmakehässä. Nykyisen tietämyksen perusteella näyttää siltä, että fotokemialliset reaktiot hallitsevat rikkidioksidin kemiaa ilmakehässä. Reaktiot pitävät sisällään esimerkiksi OH<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ja



RO<sub>2</sub><sup>•</sup>-radikaalit (R=alkyyli).<sup>1</sup> Martin *et al.*<sup>50</sup> ovat tutkineet rikkidioksidin radikaalireaktioita ilmakehässä. Artikkelin mukaan rikkidioksidin radikaalireaktiot etenevät seuraavasti:



(Reaktiossa 9.8 M = SO<sub>2</sub> tai He)

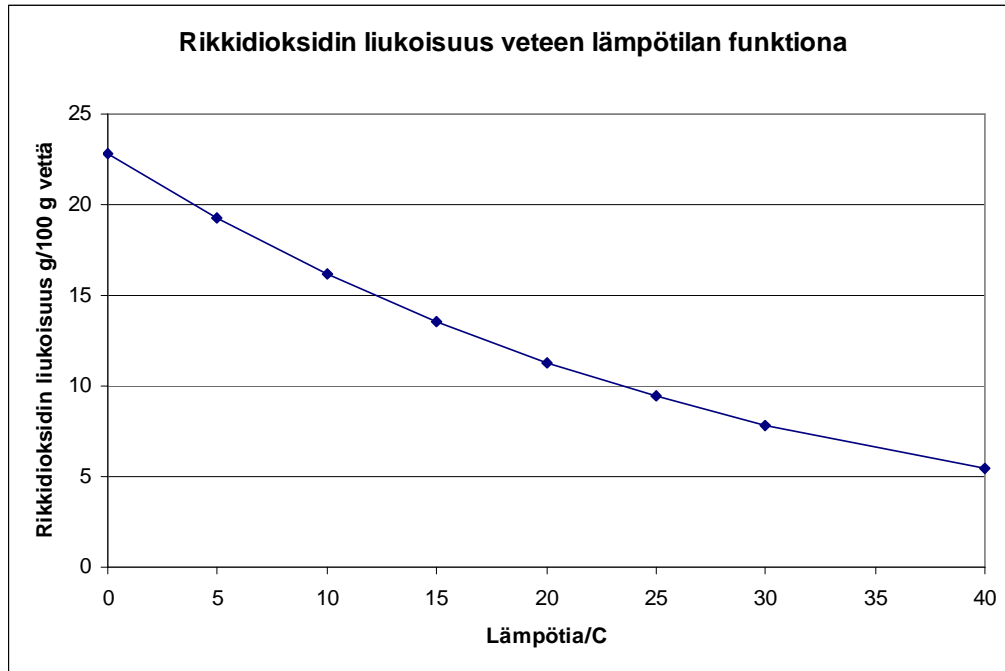
Reaktiotuotteena on rikkitrioksidia, joka voi reagoida veden kanssa muodostaen rikkihappoa. Reaktiossa 9.4 syntynyt radikaali HOSO<sub>2</sub><sup>•</sup> voi reagoida ilmakehässä myös eri tavoin riippuen ympäröivistä aineista. Yllä on esitetty reaktio hapen läsnäollessa. Kun mukaan otetaan myös typpimonoksidi ja jatketaan reaktiosta 9.9, saadaan seuraava reaktio:<sup>50</sup>



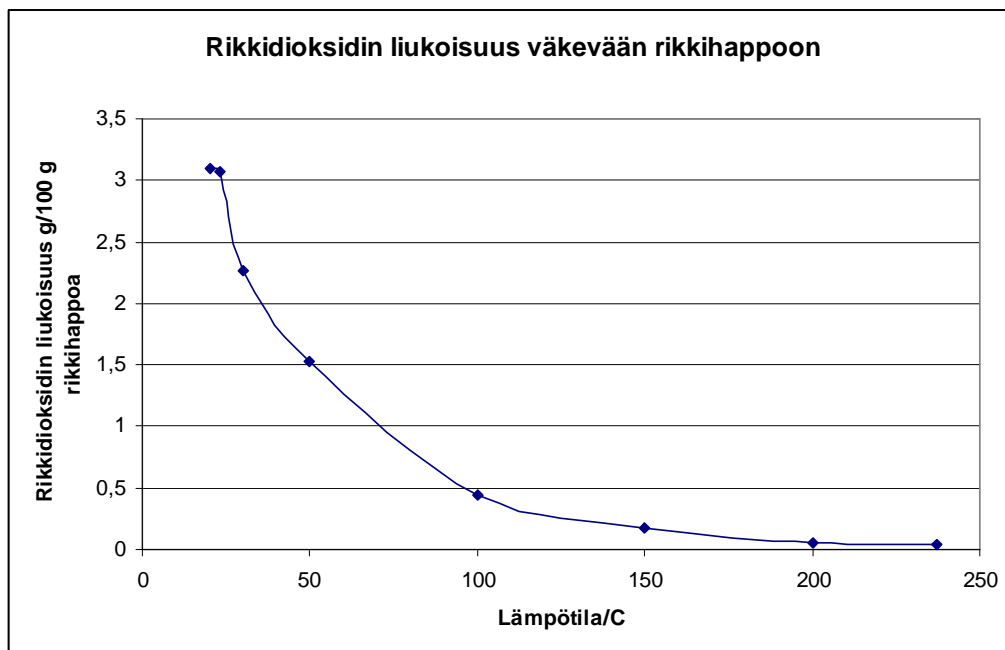
Reaktio on siis vastaavanlainen typpimonoksidin hapetusreaktio kuin reaktiot, joita on esitetty kappaleessa 4.2. Syntynyt OH-radikaali on taas käyttökelpoinen esimerkiksi reaktioon 9.8. Näin typen ja rikin oksidien reaktiot ilmakehässä vaikuttavat toisiinsa. Martin *et al.* esittävät myös useita muita reaktioita, mutta useille niistä ei ole varmuutta reaktiotuotteesta.

### 9.3. SO<sub>2</sub>:n liukoisuudesta vesiliuoksiin

Rikkidioksidin liukoisuutta on tutkittu sekä veteen että väkevään rikkihappoon (kuvat 9.11 ja 9.12).<sup>38</sup>

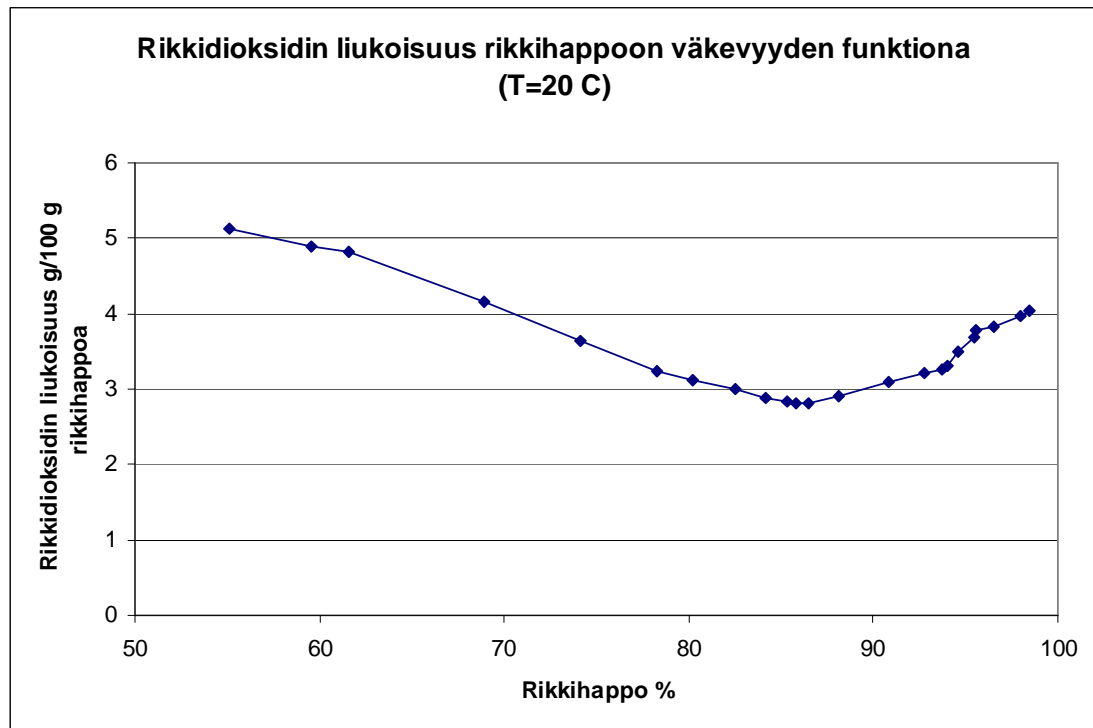


Kuva 9.11. Rikkihapon liukoisuus veteen lämpötilan funktiona



Kuva 9.12. Rikkidioksidin liukoisuus väkevään rikkihappoon.

Kuvaajista nähdään, että rikkidioksidi liukenee selvästi paremmin veteen kuin väkevään rikkihappoon. Lämpötilan nousu heikentää selvästi kummankin liukoisuutta. Rikkihapon väkevyys vaikuttaa myös rikkidioksidin liukoisuuteen (Kuva 9.13).<sup>38</sup>



Kuva 9.13. Rikkihappokonsentraation vaikutus rikkidioksidin liukoisuuteen

Rikkidioksidi liukenee heikoiten noin 85 %:en rikkihappoon. Tätä laimeempaan rikkihappoon rikkidioksidi liukenee paremmin. Rikkidioksidin liukoisuuteen vaikuttaa myös rikkidioksidin osapaine ilmassa.

#### 9.4. SO<sub>2</sub>:n näytteenottotapoja

Rikkidioksidi on perinteisesti absorboitu tetrakloromerkuraatti(II)([HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>)-liukseen. Prosessista on kehitetty erilaisia variaatioita. Esimerkiksi Axelrod ja Hansen<sup>51</sup> käyttivät [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-liukseen kastettua suodatinpaperia rikkidioksidin sitojana.

Rikkidioksidi on mahdollista sitoa myös TEA:n avulla kuten typpidioksidi ja typpimonoksidikin.<sup>13</sup> TEA on erittäin tehokas rikkidioksidin sitoja. Menetelmän etuna on sekä NO<sub>x</sub>-yhdisteiden että rikkidioksidin yhtäaikainen määrittäminen ionikromatografilla.

Rikkidioksidi voidaan myös absorboida isopropanoli-vetyperoksidiliuokseen<sup>52</sup>, josta se voidaan määrittää konduktometrisesti tai spektrofotometrisesti.

### 9.5. SO<sub>2</sub>:n määritysmenetelmiä

Rikkidioksidin määritys ilmasta on tärkeä asia maailmanlaajuisesti, koska rikkidioksidi on ilmansaaste. Tämän vuoksi rikkidioksidin määrittämiseen on olemassa suuri määrä erilaisia menetelmiä. Rikkidioksidi voidaan määrittää esimerkiksi kemiluminesenssilla<sup>53</sup>, spektrofotometrisesti<sup>54</sup>, jodometrisesti titraamalla<sup>55</sup>, kaasukromatografilla<sup>56</sup> tai ionikromatografilla.<sup>57</sup> Kemiluminesenssilla havaitsemisraja on 0,3 ppb, spektrofotometrisessä määrittämisessä havaitsemisraja on 2-11 ppb, jodometrisesti titraamalla toteamisraja on noin 1,3 ppm, kaasukromatografilla määrittämisraja on 0,4 ppm ja ionikromatografilla määrittämisalue on 0,2-8,0 ppm 100 litran näytteestä. Nämä luvut ovat vain esimerkkejä, joten määrittämisalueet voivat vaihdella varsinkin kromatografisissa menetelmissä paljon. Esimerkiksi kaasukromatografiassa detektointimenetelmä vaikuttaa herkkyyteen huomattavasti. Edellä mainitussa esimerkkinä menetelmässä on käytetty liekkifotometridetektointia, mutta kirjallisuudessa on viitteitä tarkemmista tuloksista, kun käytetään massaspektrometridetektointia.<sup>58</sup>

Zhang *et al.*<sup>53</sup> esittämä kemiluminesenssimenetelmä rikkidioksidin määrittämiseen perustuu siihen, että rikkidioksidi vahvistaa typpidioksidin kemiluminesenssia sen reagoitessa luminolin kanssa. Intensiteetin vahvistuminen on suhteessa rikkidioksidin pitoisuuteen ilmassa. Menetelmässä siis käytetään typpidioksidin reaktiota

rikkidioksidikonsentraation määrittämiseen. Typpidioksidikonsentraatio vaikuttaa signaalin intensiteettiin, joten typpidioksidin konsentraatio on pidettävä vakiona mittauksen ajan. Zhang *et al.* ratkaisivat ongelman käyttämällä NO<sub>2</sub>-standardikaasua, jonka pitoisuus oli 5 ppm. Pitoisuus on noin viisinkertainen ilman normaaliin typpidioksidikonsentraatioon nähden, joten ilmassa tapahtuva typpidioksidikonsentraation muutos ei vaikuttanut juurikaan tuloksiin. Artikkelissa havaittiin myös luminoliliuoksen virtausnopeuden, luminolin konsentraation sekä kaasun virtausnopeuden vaikuttavan signaalin intensiteettiin. Nämä muuttujat on siis syytä vakioida menetelmää käytettäessä. Vaikutusten syitä ei tunneta. Kemiluminesenssimenetelmän etuina ovat määrittämisnopeus (määrittäminen kestää noin 2 minuuttia näytettä kohden), mahdollisuus määrittämiseen suoraan näyteilmasta sekä määrittämistarkkuus. Häiritsevinä tekijöinä Zhang *et al.* mainitsivat otsonin, joka häiritsee määrittämistä voimakkaasti ppb-tasolla. Otsonihäiriö voidaan poistaa johtamalla mitattava kaasu ennen mittausta kolonnin (200 mm × 5,5 mm) läpi, jossa on rauta(II)sulfaattilla päällystettyjä lasihelmiä (halkaisijaltaan 1-1,5 mm).

Spektrofotometrisesti rikkidioksidi on perinteisesti määritetty absorboimalla kaasu 0,04 M tetrakloromerkuraattiliuokseen, jonka jälkeen liuokseen lisätään värireagenssit.<sup>51</sup> Rikkidioksidi absorboituu tähän liuokseen merkuraattikompleksina, joka muodostaa violetin värin, kun liuokseen lisätään formaldehydiä ja pararosalinihydrokloridiliuosta. Absorptio mitataan spektrofotometrillä aallonpituudella 550 nm ja absorbanssia vastaava SO<sub>2</sub>-pitoisuus saadaan standardisuoralta. Sulfamidihappoa kannattaa lisätä absorptioliuokseen, koska typen oksidit häiritsevät mittausta. Sulfamidihappo sitoo absorboituneen nitriitin.<sup>51,54</sup> Liuos on mittausvalmis noin 20-30 minuutin kuluttua värireagenssilisäyksestä. Värin intensiteetti alkaa tämän jälkeen laskea noin 15 % tunnissa.<sup>51</sup>

Jodometrisesti titraamalla rikkidioksidi määritetään kidevedellisellä 0,005 M bariumperklooraattiliuoksella ( $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) käyttäen indikaattorina thoriinia (0,20 g/100 ml vettä). Esikäsitteilynä kaasu johdetaan ensin 80 %:sen isopropanoliliuoksen läpi, joka sitoo rikkitrioksidin ja rikkihapposumun. Isopropanolin läpi johdettu kaasu ajetaan edelleen 3 %:n vetyperoksidiliuoksen läpi, jossa rikkidioksidi hapettuu rikkitrioksidiksi ja absorboituu rikkihappona. Titrauksessa määritetään siis absorptioliuoksen rikkihappopitoisuus. Absorptioliuokseen lisätään 2 tippaa thoriini-indikaattoria ja liuosta titrataan bariumperklooraattilla, kunnes liuos muuttuu vaaleanpunaiseksi. Rikkidioksidikonsentraatio voidaan laskea, kun tunnetaan kaasunäytteen määrä ja titraukseen kulunut bariumperklooraatin määrä. Laskukaava on esitetty SFS-standardissa 5265.<sup>55</sup>

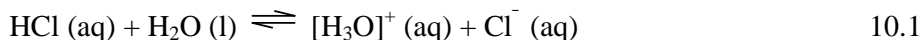
## **10. Vetykloridi**

### **10.1. HCl:n ominaisuuksia ja terveystaikutukset**

Vetykloridi on kaasu, jonka sulamispiste on  $-85,1\text{ }^\circ\text{C}$ . Vetykloridin liuetessa veteen syntyy vetykloridihappoa. Hengitettynä vetykloridi syövyttää limakalvoja ja aiheuttaa pahimmillaan ödeeman. Vakavat myrkytystapaukset, jotka johtuvat vetykloridin hengityksestä, ovat harvinaisia, koska vaarallinen vetykloridipitoisuus on helppo havaita erittäin ärsyttävästä hajusta ja hapon mausta.

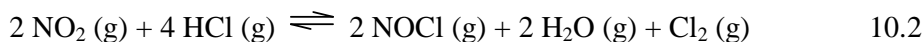
## 10.2. HCl:n kemiaa

Vetykloridi muodostaa vesiliuoksessa vetykloridihappoa:

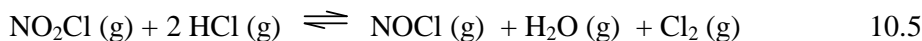
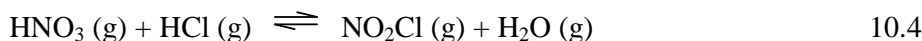
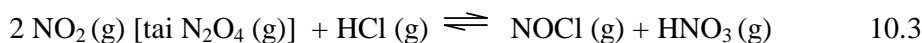


Väkevä vetykloridihappo on 37 %:sta. Kaasumainen vetykloridi on erittäin reaktiivista, jonka vuoksi sen näytteenotto on vaikeaa (kappale 10.3).

Vetykloridin ja typpidioksidin reaktio ilmakehässä on mahdollinen. Kuo *et al.*<sup>59</sup> ovat tutkineet tätä reaktiota:



Tutkimuksessa havaittiin, että reaktio 10.2 koostuu kolmesta erillisestä reaktiosta. Reaktio 10.2 on siis kolmen alla olevan reaktion yhdistetty kokonaisreaktio (reaktiot tapahtuvat huoneenlämmössä):



Reaktio 10.3 on ensimmäistä kertalukua, kun typpidioksidia on ylimäärä. Typpihappo katalysoi reaktiota. HCl ylimäärä aiheuttaa reaktion muuttumisen toisen kertaluvun reaktioksi NO<sub>2</sub>:n suhteen. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reagoi HCl ylimäärässä ensimmäisen kertaluvun mukaan. Reaktio 10.3 on hallitseva reaktio, kun NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:a on ylimäärä. Reaktiot 10.4 ja 10.5 ovat hallitsevia, kun vetykloridia on ylimäärä.

### 10.3. HCl:n määritysmenetelmiä ja näytteenottotapoja

Vetykloridin määrittäminen on periaatteessa hyvin helppoa. Salzmann<sup>60</sup> esitti kaksi vaihtoehtoista tapaa vetykloridihapon absorptioon ja analysointiin. Absorptiossa käytettiin hyväksi vetykloridin suurta liukoisuutta. Happo voitiin absorboida 0,01 M natriumhydroksidiin kaasunäytteenottopullossa, jonka jälkeen liuos titrattiin 0,005 M rikkihappoliuoksella päätepisteeseen (esim. punaiseksi metyylinpunaisella). Tuloksesta voitiin laskea ilmassa oleva vetykloridipitoisuus. Ongelmana menetelmässä on häiriöherkkyys esimerkiksi typpihapolle. Toinen Saltzmanin esittämä menetelmä oli vieläkin yksinkertaisempi; näytteet absorboidaan 10 ml:n tislattua vettä, josta mitattiin absorptiojälkeen tarkka pH. Näytteen pH:ta verrattiin standardisuoran lukemiin, jotka oli mitattu 0,001-0,01 M vetykloridiliuoksilla. Jälleen näytemäärä tuntemalla saatiin määritettyä ilman vetykloridipitoisuus. Ongelmana on jälleen muiden happojen aiheuttama häiriö. Artikkelissa ei mainittu menetelmien toiminta-alueita tai määrittämissä rajoja. Kaasuvirtauksella 0,25 l/min 0,01 M natriumhydroksidiliuoksen absorptiotehokkuus on 97 %.<sup>32</sup> Menetelmät edellyttivät kalibrointia tunnetulla kaasupitoisuudella.

Vetykloridin näytteenotto on melko hankalaa sen reaktiivisen luonteen vuoksi. Vetykloridi pääsee ilmaan, varsinkin laboratorioissa, usein hetkittäisinä päästöinä, joten näytteenottoajan on oltava riittävän pitkä luotettavan tuloksen selvittämiseksi. Lisäksi vetykloridi reagoi helposti ilmassa vapaututtuaan, joka lisää näytteenoton vaikeutta.<sup>61,62</sup> Leen<sup>61</sup> esittämä ratkaisu ongelmaan oli jatkuva analysointi kloridiselektiivisellä elektrodilla. Menetelmässä näyteilma pumpattiin suoraan ioniselektiivisen elektrodiin, joka mittasi jatkuvasti kloridipitoisuutta. Näin saatiin pitkäaikainen jatkuva näytteenottoanalysointia. Laitteiston kalibrointi suoritettiin standardikaasuilla, joilla saatiin selville



mikä potentiaalilukema vastaa mitäkin vetykloridihappopitoisuutta ilmassa. Artikkelissa ilmoitettu menetelmän toiminta-alue oli 20-6000 ppm:n HCl-pitoisuuteen.

Vetykloridin suosituin analyysimenetelmä on ionikromatografinen. NIOSH:in standardimenetelmässä<sup>32</sup> vetykloridihappo absorboidaan vesipestyyn silikageeliputkeen. Näytteenoton jälkeen vetykloridihappo desorboidaan  $\text{NaHCO}_3/\text{NaCO}_3$ -eluentiliuokseen. Näyte analysoidaan ionikromatografilla, jossa on johtokykydetektori. Vetykloridihapon pitoisuus ilmassa lasketaan standardissa esitetyn kaavan mukaisesti. Nonomura & Hobo<sup>63</sup> määrittivät vetykloridihapon ionikromatografisesti käyttämällä absorptioliuoksena 5 %:sta TEA-liuosta. Menetelmän etuna on se, että erillistä desorptiota ei tarvitse tehdä vaan absorptioliuos voidaan mitata sellaisenaan ionikromatografilla. Menetelmällä voitiin mitata yhtäaikaaisesti myös typen ja rikin oksideja. NIOSH:in standardimenetelmää käyttäen taas saadaan mitattua yhtäaikaisesti muita epäorgaanisia happoja (mm. typpihappo).

## 11. Yhteenveto

Tärkein asia kaasumaisia yhdisteitä määrittäessä on näytteenotto. Näytteenoton laatu vaikuttaa tuloksiin merkittävästi, joten sen toteuttamista on syytä suunnitella hyvin. Näytteenottoon käytettäviä välineitä on saatavilla kaupallisesti, mutta niiden valmistaminen itse on myös mahdollista. Välineitä itse valmistettaessa niiden soveltuvuus näytteenottoon on varmistettava ja ne on kalibroitava tarkasti. Diffuusionäytteenottomenetelmässä näytteenottoputken mitat vaikuttavat sen näytteenottonopeuteen, joka pitää olla tiedossa tuloksia laskettaessa. Tässä tapauksessa diffuusioputken näytteenottonopeus on määritettävä itse laskemalla. Usein onkin

helpompaa käyttää kaupallisesti valmistettuja diffuusioputkia, kuten Palmesin putkia, joissa tämä on jo tehty valmiiksi.

Typen oksidien ilmakemia on erittäin rikasta ja monipuolista. Ne hapettuvat ja pelkistyvät erilaisten reaktioketjujen seurauksena toisikseen, joten typen oksidien määritys yhtenä kokonaisuutena on perusteltua. Typen oksideista ihmiselle vaarallisin on typpidioksidi, jota syntyy teollisuudessa ja laboratorioissa aina, kun käytetään typpihappoa. Laboratoriossa käytettäessä typpihapon käsittely olisi hyvä suorittaa suljetussa vetokaapissa. Typen yhdisteistä myös ammoniakkia vapautuu aina ammoniakkin vesiliuosta käytettäessä. Ammoniakki on ihmiselle huomattavasti vaarattomampaa kuin typpidioksidi, mutta se on silti myrkyllistä.

Rikkidioksidi on typpidioksidin tavoin ihmiselle vaarallinen yhdiste. Rikkidioksidin vaikutustapa on hyvin samankaltainen typpidioksidin kanssa, mutta rikkidioksidi on lievästi vaarattomampaa ihmiselle kuin typpidioksidi. Rikkidioksidin hapettuessa syntyy erittäin vaarallista rikkitrioksidia, joka liukenee erittäin hyvin veteen muodostaen rikkihappoa. Rikkidioksidin ilmakemia on typen oksidien lailla erittäin rikasta ja monimuotoista ja lisäksi sen kemia liittyy myös typen oksidien kemian kanssa tehden näiden yhdisteiden kemiasta yhä monimutkaisempaa.

Määritysmenetelmiä on olemassa erittäin paljon kaikille käsitellyille yhdisteille ja tässä työssä ei ole käsitelty niitä kaikkia. Tarkimmat menetelmät ovat yleisesti ottaen ionikromatografiset ja kemiluminesenssimenetelmät. Näillä menetelmillä voidaan määrittää jopa ppt-pitoisuuksia. Kemiluminesenssimenetelmät ovat lisäksi erittäin nopeita ja niistä onkin kehitetty automaattisia analysointilaitteita kenttäolosuhteisiin, jotka antavat erittäin tarkkoja tuloksia. Kemiluminesenssin etuna on lisäksi esikäsitellyn helppous, koska laitteella voidaan mitata pitoisuuksia suoraan ilmasta. Perinteisemmät

spektrofotometriset menetelmät ovat myös yleensä erittäin tarkkoja ja myös niitä on kaupallistettu kenttäolosuhteisiin sopiviksi.

Kaasumaisten yhdisteiden määrittäminen ilmasta on kokonaisuudessaan haastava prosessi. Häiritseviä aineita on paljon kuten myös häiritseviä tekijöitä. Näytteenotto saattaa jopa aikaansaada reaktioita ilmassa, kuten esimerkiksi typpihapon määrittämisessä todettiin (kappale 8.3.1). Näissä tapauksissa mittaustulokset vääristyvät helposti. Ongelmana on usein myös standardikaasun valmistaminen ja sen vertailukelpoisuus ilmasta otettujen näytteiden kanssa. Täydellinen standardikaasu pitäisi valmistaa näytteenottoilmaan, mutta tämä on luonnollisesti melko hankalaa.

### **Kirjallisuusviitteet**

1. Godish, T., *Air quality*, Second Edition, Lewis publishers, INC, Chelsea, Michigan (1991).
2. Patty, F.A., *Industrial hygiene and toxicology*, John Wiley & Sons, INC, USA (1974), 859-862, 892-901 & 917-923.
3. *MSDS (Material Safety Data Sheet) information*, The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Oxford University, <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/#MSDS>, 24.11.2006.
4. International Chemical Safety Cards (ICSC), *International Occupational Safety and Health Information Centre (CIS)*, <http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/>, 30.11.2006.
5. *Sosiaali- ja terveysministeriön oppaita 2005:10, HTP-arvot 2005*, Sosiaali- ja terveysministeriö, Helsinki (2005).

6. Brown, R.H., The use of diffusive samplers for monitoring of ambient air, *Pure & Applied Chemistry* **65** (1993) 1859-1874.
7. Wight, G.D., *Fundamentals of Air Sampling*, Lewis Publishers, London (1994) 87-90.
8. Housecroft, C.E. & Sharpe, A.G., *Inorganic chemistry*, First edition, Pearson Education Limited, Gosport (2001).
9. Palmes, E.D., Gunnison, A.F., DiMattio, J. & Tomczyk, C., Personal sampler for nitrogen dioxide, *American Industrial Hygiene Association Journal* **37** (1976) 570-577.
10. Kirby, C., Fox, M. & Waterhouse, J., Reliability of nitrogen dioxide passive diffusion tubes for ambient measurement: *in situ* properties of the triethanolemine absorbent, *Journal of Environmental Monitoring* **2** (2000) 307-312.
11. Cee, R. & Ku, J.C., Sampling of inorganic gases and vapours, *Analyst* **119** (1994) 57-63.
12. Wei, Y., Oshima, M., Simon, J. & Motomizu, S., The application of the chromatomembrane cell for the absorptive sampling of nitrogen dioxide followed by continuous determination of nitrite using a micro-flow injection system, *Talanta* **57** (2002) 355-364.
13. Sickles, J.E., Grohse, P.M., Hodson, L.L., Salmons, C.A., Cox, K.W., Turner, A.R. & Estes, E.D., Development of a Method for the Sampling and Analysis of Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide from Ambient Air, *Analytical Chemistry* **62** (1990) 338-346.
14. Collins, G.E. & Rose-Pehrsson, S.L., Chemiluminescent Chemical Sensors for Oxygen and Nitrogen Dioxide, *Analytical Chemistry* **67** (1995) 2224-2230.
15. US EPA Method 7A: Determination of Nitrogen Dioxide Emissions from Stationary Sources, Environmental Protection Agency, Washington, DC (1994) 645-670.

16. Nonomura, M., Hobo, T., Kobayashi, E., Murayama, T. & Satoda, M., Ion chromatographic determination of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide after collection in absorption bottles, *Journal of Chromatography A* **739** (1996) 301-306.
17. Lioy, P.J. & Lioy, M.J.Y. (Editors), *Air sampling instruments*, 6<sup>th</sup> edition, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio (1983).
18. Saltzman, B.E., Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere, *Analytical Chemistry* **26** (1954) 1949-1955.
19. NIOSH Method no. ID-182, *Nitrogen dioxide in workplace atmospheres (ion chromatography)*, Branch of Inorganic Methods Development OSHA Technical Center, Sandy City, Utah (1991).
20. Navas, M.J., Jiménez, A.M. & Galán, G., Air analysis: Determination of nitrogen compounds by chemiluminescence, *Atmospheric Environment* **31** (1997) 3603-3608.
21. SFS 5425: Ilmansuojelu. Ilmanlaatu. Typen oksidien määrittäminen kemiluminesenssimenetelmällä, *Suomen standardisoimisliitto* (1988).
22. Hollowell, C.D. & McLaughlin, R.D., Instrumentation for air pollution monitoring, *Environmental Science and Technology* **7** (1973) 1011-1017.
23. Mori, K., Imasaka, T. & Ishibashi, N., Determination of Nitrogen Dioxide by Pulsed Thermal Lens Spectrophotometry, *Analytical Chemistry* **55** (1983) 1075-1079.
24. Di Martini, R., Determination of Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide in the Parts per Million Range in Flowing Gaseous Mixtures by Means of the Nitrate-Specific-Ion Electrode, *Analytical Chemistry* **42** (1970) 1102-1105.
25. Schlecht, P.C. & O'Connor, P.F. (Editors), *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, Fourth edition, Nitric oxide and Nitrogen dioxide: Method 6014 (1994).
26. Plaisance, H., Sagnier, I., Saison, J.Y., Galloo, J.C. & Guillermo, R., Performances and application of a passive sampling: Method for the simultaneous determination of

- nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air, *Environmental Monitoring and Assessment* **79** (2002) 301-315.
27. Gayathri, N & Balasubramanian, N, Spectrophotometric determination of nitrogen dioxide, nitrite and nitrate with Neutral Red, *Analisis* **27** (1999) 174-181.
28. *Air quality criteria for nitrogen oxides*, Environmental protection agency, Air pollution control office, Washington D.C. (1971).
29. Forsythe, W.R. & Glauque, W.F., The Entropies of Nitric Acid and its Mono- and Trihydrates. Their Heat Capacities from 15° to 300° K. The Heats of Dillution at 298,1° K. The Internal Rotation and Free Energy of Nitric Acid Gas. The Partial Pressures over its Aqueous Solutions, *Journal of the American Chemical Society* **64** (1942) 48-61.
30. Johnston, H.S., Chang, S-H. & Whitten, G., Photolysis of nitric acid vapor, *Journal of Physical Chemistry* **78** (1974) 1-7.
31. McClenny, W.A., Galley, P.C., Braman, R.S. & Shelley, T.J., Tungstic Acid Technique for Monitoring Nitric Acid and Ammonia in Ambient Air, *Analytical Chemistry* **54** (1982) 365-369.
32. Schlecht, P.C. & O'Connor, P.F. (Editors), *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, Fourth edition, Acids, inorganic: Method 7903, Issue 2 (1994).
33. Večeřa, Z. & Dasgupta, P.K., Measurement of Atmospheric Nitric and Nitrous Acids with a Wet Effluent Diffusion Denuder and Low-Pressure Ion Chromatography-Postcolumn Reaction Detection, *Analytical Chemistry* **63** (1991) 2210-2216.
34. Thomas, D & Vanderschuren, J., Analysis and prediction of the liquid phase composition for the absorption of nitrogen oxides into aqueous solutions, *Separation and Purification Technology* **18** (2000) 37-45.

35. Thomas, D & Vanderschuren, J., Effect of Temperature on NO<sub>x</sub> Absorption into Nitric Acid Solutions Containing Hydrogen Peroxide, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **37** (1998) 4418-4423.
36. Rideal, E.K., On the absorption of oxides of nitrogen by nitric acid, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **12** (1920) 531-538.
37. Petriconi, G.L. & Papee, H.M., Notes and Correspondance on the Decomposition of Ammonium Nitrate in the Atmosphere, *Journal of the Atmospheric Sciences* **27** (1969) 164-166.
38. Seidell, A & Linke, W.F., *Solubilities inorganic and metal-organic compounds*, American Chemical Society, Washington D.C. (1965).
39. Schlecht, P.C. & O'Connor, P.F. (Editors), *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, Fourth edition, Ammonia by IC: Method 6016, Issue 1 (1996).
40. Asada, T., Oikawa, K, Kawata, K, Iyobe, T. & Yamada, A., Ion Chromatographic Determination of Ammonia in Air Using a Sampling Tube of Porous Carbon, *Analytical Sciences* **20** (2004) 125-128.
41. Segal, N.S. & Wodley-Smith, R., Continuous Electrolytic Determination of Small Quantities of Gaseous Ammonia, *Analytical Chemistry* **38** (1966) 828-830.
42. Westra, H.G., van Doorn, J.E., Tigchelaar, R.G. & Berden, J.A., A Method for the Determination of Volatile Ammonia in Air, Using a Nitrogen-Cooled Trap and Fluorometric Detection, *Analytical Biochemistry* **296** (2001) 225-231.
43. Dimmock, N. A. & G. B. Marshall, The determination of free ammonia in ambient air with diffusion/denuder tubes, *Analytica Chimica Acta* **185** (1986) 159-169.
44. Cheung, A.C., Rank, D.M., Townes, C.H., Thornton, D.D. & Welch, W.J., Detection of NH<sub>3</sub> molecules in the interstellar medium by their microwave emission, *Physical Review Letters* **21** (1968) 1701-1705.

45. Rathbone, R.F. & Majors, R.K., Techniques for Measuring Ammonia In Fly Ash, Mortar and Concrete, *International Ash Utilization Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky (2003).
46. Vogel, A.I., Revised by Basset, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H. & Mendham, J., *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis including Elementary Instrumental Analysis*, Fourth edition, Longman Group Limited London, New York, (1978), 730-731.
47. Rahmat Ullah, S.M., Takuchi, M. & Dasgupta, P.K., Versatile Gas/Particle Ion Chromatograph, *Environmental Science and Technology* **40** (2006) 962-968.
48. Schlecht, P.C. & O'Connor, P.F. (Editors), *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, Fourth edition, Ammonia: Method 6015, Issue 2 (1994).
49. Bolleter, W.T., Bushman, C.J. & Tidwell, P.W., Spectrophotometric Determination of Ammonia as Indophenol, *Analytical Chemistry* **33** (1961) 592-594.
50. Martin, D., Jourdain, J.L. & Le Bras, G., Discharge Flow Measurements of the Rate Constants to the Reactions  $\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{He}$  and  $\text{HOSO}_2 + \text{O}_2$  in Relation with the Atmospheric Oxidation of  $\text{SO}_2$ , *Journal of Physical Chemistry* **90** (1986) 4143-4147.
51. Axelrod, H.D. & Hansen, S.G., Filter Sampling Method for Atmospheric Sulfur Dioxide at Background Concentrations, *Analytical Chemistry* **47** (1975) 2460-2462.
52. US EPA Method 6: Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources, Environmental Protection Agency, Washington, DC (1994) 581-617.
53. Zhang, D., Maeda, Y. & Munemori, M., Chemilumescence Method for Direct Determination of Sulfur Dioxide in Ambient Air, *Analytical Chemistry* **57** (1985) 2552-2555.



54. SFS 5109: Ilmansuojelu. Rikkidioksidin massakonsentraation määrittys ulkoilmasta. Tetrakloromerkuraatti(TCM)-parasosaniliinimenetelmä, *Suomen standardisoimisliitto* (1985).
55. SFS 5265: Ilmansuojelu. Päästöt. Rikkidioksidin massakonsentraation määrittys thoriinimenetelmässä, *Suomen standardisoimisliitto* (1987).
56. Pearson, C.D. & Hines, W.J., Determination of Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, Carbon Disulfide, and Sulfur Dioxide in Gases and Hydrocarbon Streams by Gas Chromatography/Flame Photometric Determination, *Analytical Chemistry* **49** (1977) 123-126.
57. Schlecht, P.C. & O'Connor, P.F.(Editors), *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, Fourth edition, Sulfur Dioxide: Method 6004, Issue 2 (1994).
58. Drieger III, A.R., Thornton, D.C., Lalevic, M. & Bandy, A.R., Determination of Part-per-Trillion Levels of Atmospheric Sulfur Dioxide by Isotope Dillution Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* **59** (1987) 1196-1200.
59. Kuo, C-C.C., Wilkins Jr., R.A. & Hisatsune, I.C., The Kinetics of the Nitrogen Dioxide-Hydrogen Chloride Reaction, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* **15** (1976) 236-245.
60. Saltzman, B.E., Preparation and Analysis of Calibrated Low Concentrations of Sixteen Toxic Gases, *Analytical Chemistry* **33** (1961) 1100-1112.
61. Lee, T.G., A System for Continuously Monitoring Hydrogen Chloride Concentrations in Gaseous Mixtures Using a Chlorine Ion-Selective Electrode, *Analytical Chemistry* **41** (1969) 391-392.
62. Lindgren, P.F., Trace Level Gaseous Hydrochloric Acid Measurement Standard Based on Sublimation of Ammonium Chloride, *Analytical Chemistry* **63** (1991) 1008-1011.

63. Nonomura, M. & Hobo, T., Simultaneous determination of sulphur oxides and hydrogen chloride in flue gas by means of an automated ion chromatographic system, *Journal of Chromatography A* **804** (1998) 151-155.