



Kuva: HaminaKotka satama

# Kuljetuskonttikaasujen mittausmenetelmät

Kirjoittajat: Tuula Kajolinna, Tuula Pellikka

Luottamuksellisuus: Julkinen

<b>Raportin nimi</b> Kuljetuskonttikaasujen mittausmenetelmät	
<b>Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot</b> Työsuojelurahasto, yhteyshenkilö Anne-Marie Kurka	<b>Asiakkaan viite</b> 114106
<b>Projektin nimi</b> Työturvallisuutta vaarantavien kaasujen riskinhallintakeinojen tunnistaminen tavarankuljetuskonteissa	<b>Projektin numero/lyhytnimi</b> Projektinnumero 101498/TSR_Konttikaasu
<b>Raportin laatija(t)</b> Tuula Kajolinna, Tuula Pellikka	<b>Sivujen/liitesivujen lukumäärä</b> 26 sivua
<b>Avainsanat</b> konttikaasu, työturvallisuus, kaasutus, mittaus	<b>Raportin numero</b> VTT-R-01420-15
<b>Tiivistelmä</b> Tämä selvitys on osatehtävä Työsuojelurahaston ja VTT:n rahoittamaan tutkimusprojektiin "Työturvallisuutta vaarantavien kaasujen riskinhallintakeinojen tunnistaminen tavarankuljetuskonteissa". Osatehtävässä tehtiin kirjallisuus selvitys kaupallisista mittalaitteista ja analysointilaitteista, joita voidaan käyttää kuljetuskonttien sisäilman kaasupitoisuuksien luotettavaan tunnistamiseen ja pitoisuuden mittaamiseen. Selvitys pohjautuu nykyisin markkinoilla oleviin kaupallisiin mittalaitteisiin, joita markkinoidaan kuljetuskonttien kaasupitoisuuksien mittaamiseen ja siinä vertaillaan mittalaitteiden ominaisuuksia, hintatietoja (mikäli niitä on saatavilla) sekä soveltuvuutta eri kaasukomponenttien mittaamiseen. Raportti pohjautuu mittalaitteiden valmistajien ilmoittamiin tietoihin sekä mahdollisiin tutkimusraporteissa esitettyihin käyttökokemuksiin.	
<b>Luottamuksellisuus</b>	Julkinen
Espoo 25.6.2015 <b>Laatija</b>  Tuula Kajolinna Tutkija	<b>Hyväksyjä</b>  Jukka Lehtomäki Tutkimustiimin päällikkö
<b>VTT:n yhteystiedot</b> PL 1000, 02044 VTT, puh. vaihde 020 722 111	
<b>Jakelu (asiakkaat ja VTT)</b>	
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>	

## Sisällysluettelo

---

Sisällysluettelo.....	2
1. Johdanto.....	3
2. Tavoite.....	3
3. Mittauksiin liittyviä ohjeistuksia.....	4
3.1 Eri ohjeistusten esittämät vaatimukset mittaustekniikoille ja pitoisuuksille.....	4
3.1.1 Kansainvälisiä ohjeistuksia .....	4
3.1.2 Kansallisia ohjeistuksia .....	5
3.2 Käytettyjä näytteenottomenetelmiä .....	7
3.3 Kaasutusaineita ja niiden työhygieenisia raja-arvoja .....	8
4. Mittausmenetelmät.....	8
4.1 Analyysiputket.....	8
4.1.1 Dräger.....	9
4.1.2 Kitagawa.....	9
4.1.3 MSA.....	10
4.1.4 RAE Systems.....	10
4.2 Pienet kannettavat käsimittarit .....	11
4.2.1 MX6 IBrid.....	11
4.2.2 RAE Systems.....	11
4.2.3 MBFuma, Sulfuma ja Phosfuma.....	12
4.2.4 Dräger X-am 7000 .....	12
4.2.5 Fumiscope .....	13
4.2.6 ChemPro 100i.....	14
4.2.7 CityTech-sensorit.....	14
4.2.8 GasAlert-kaasuhälyttimet.....	14
4.3 Kaasuanalysointimet .....	15
4.3.1 Kromatografiset, sähkökemialliset kennot ja lämmönjohtokyvyn mittaamiseen pohjautuvat analysointimet .....	15
4.3.2 IR- menetelmät .....	17
4.3.3 Massaspektrometriset menetelmät.....	20
5. Yhteenveto.....	22
Lähdeviitteet.....	25

## 1. Johdanto

---

Tavarankuljetuskonteissa on erilaisia kaasuja, jotka ovat peräisin mm. tuholaistorjunnasta, rahtitavarasta haihtuvista yhdisteistä tai kuljetuskonttiin jääneistä epäpuhtauksista. Nämä kaasut muodostavat vakavasti otettavan terveystarve riskin logistiikkaketjun työntekijöille, joita ovat mm. lastien purkajat, konttien puhtaudesta huolehtivat henkilöt ja eri viranomaiset. Suomessa tuhannet henkilöt käsittelevät vuosittain kuljetuskontteja logistiikkaketjun eri vaiheissa ja voivat siten altistua konteissa esiintyville terveydelle haitallisille kaasuille.

Sen lisäksi, että kaasutusaineet aiheuttavat mahdollisen työturvallisuusriskin konttien käsittelijöille, on niillä myös vaikutusta kasvihuoneilmiöön. Yksi yleisimmistä käytetyistä kaasutusaineista, metyylibromidi, aiheuttaa otsonikatoa ja se on mainittu Montrealin protokollassa yhtenä aineena, jonka käyttöä pitää pyrkiä rajoittamaan, jotta kasvihuoneilmiötä saadaan hillittyä. Tämän johdosta IPCC ja UNEP ovat allekirjoittaneet vuonna 2012 MoU:n (Memorandum of Understanding), jossa on sovittu metyylibromidin käytön rajoittamisesta, mikäli se on mahdollista ja jos korvaavia tuotteita ei löydy, ohjeistetaan kaasutus tekemään mahdollisimman pienillä metyylibromidin määrillä (FAO, 2012).

Kuljetuskonttien kaasupitoisuuksia on pyritty arvioimaan erilaisia kaasuilmaisimia käyttäen sekä ennen kontin avaamista että tuulettumisen jälkeen. Nykyisin käytössä olevat mittausmenetelmät eivät kuitenkaan ole osoittautuneet riittävän luotettaviksi silloin, kun arvioidaan mahdollista työturvallisuusriskiä. Tällöin on vaarana, että virheellinen mittaustulos vaarantaa konttien kanssa työskentelevän henkilön työturvallisuuden.

Tämä selvitys on osatehtävä Työsuojelurahaston ja VTT:n rahoittamaan tutkimusprojektiin ”Työturvallisuutta vaarantavien kaasujen riskinhallintakeinojen tunnistaminen tavarankuljetuskonteissa”.

## 2. Tavoite

---

Tämän osatehtävän tavoitteena oli tehdä kirjallisuusselvitys kaupallisista mittalaitteista ja analysointilaitteista, joita voidaan käyttää kuljetuskonttien sisäilman kaasupitoisuuksien luotettavaan tunnistamiseen ja pitoisuuden mittaamiseen.

Selvitys pohjautuu nykyisiin markkinoilla oleviin kaupallisiin mittalaitteisiin, joita markkinoidaan kuljetuskonttien kaasupitoisuuksien mittaamiseen. Raportissa vertaillaan mittalaitteiden ominaisuuksia, hintatietoja (mikäli niitä on saatavilla) sekä soveltuvuutta eri kaasukomponenttien mittaamiseen. Selvitys pohjautuu mittalaitteiden valmistajien ilmoittamiin tietoihin sekä mahdollisiin tutkimusraporteissa esitettyihin käyttökokemuksiin.

Selvityksessä on keskitytty sellaisiin kaasukomponentteihin, joita tiedetään käytettävän konttikuljetuksissa kaasutusaineena tai joita mahdollisesti haihtuu kontissa kuljettavista tavaroista. Tämän pohjalta tarkastelun kohteena olivat laitteet, joiden on ilmoitettu kykenevän mittaamaan seuraavia kaasuja:

- 1,3- diklooripropeni
- Etyleenidibromidi
- Etyleenidikloridi (1,2-dikloorietaani)
- Etyleenidikloridi - hiilitetrakloridi seos
- Etyleenioksidi
- Etyyliformiaatti
- Formaldehydi
- Fosfiini (fosforitrihydridi, vetyfosfidi)
- Jodoformi
- Klooripikriini (nitrokloroformi, nitrotriklorometaani)

- Metyleenikloridi (dikloorimetaani)
- Metyylibromidi
- Rikkifluoridi
- Sulfuryylifluoridi (tuotemerkki mm. Vikane®)
- Trikloorimetaani
- Vetysyanidi (syaanivetyhappo)

Mittalaitteiden soveltuvuutta on arvioitu muun muassa seuraavien kriteerien pohjalta, mikäli kyseisiä tietoja oli laitteista saatavissa:

- helposti liikuteltava
- helppokäyttöinen
- spesifinen
- mittaustapahtuma nopea, mittaustulos valmistuu nopeasti, johtopäätösten teko mittaustuloksen perusteella helppoa
- kalibrointitarpeet ja muu mahdollinen ylläpito
- kustannukset

On huomattava, että vaikka joitakin mittausmenetelmiä saatetaan markkinoida kaasutusaineiden analysointiin, niiden määritysrajat voivat ovat sellaisia, että ne soveltuvat vain kaasutuksen tehokkuuden arviointiin, eivätkä työturvallisuuteen liittyviin mittauksiin. Tässä raportissa on pyritty ottamaan kantaa myös mittausalueiden riittävyteen, mikäli valmistaja on ilmoittanut näitä tietoja.

### 3. Mittauksiin liittyviä ohjeistuksia

---

#### 3.1 Eri ohjeistusten esittämät vaatimukset mittaustekniikoille ja pitoisuuksille

##### 3.1.1 Kansainvälisiä ohjeistuksia

Kansainvälisen merenkulunjärjestö IMO:n (International Maritime Organisation) on päivittänyt vuonna 2010 ohjeita konttien turvalliseen kaasutuskäsittelyyn liittyen. Ohjeistus löytyy Maritime Safety Committee-dokumentista MSC.1/Circ.1361 ” Revised recommendations on the safe use of pesticides in ships applicable to the fumigation of cargo transport units”. Kyseisessä dokumentissa tiedostetaan se, että konttien käsittelyssä voi olla työturvallisuuteen liittyviä riskejä. Tämän vuoksi työntekijöitä kehoitetaan tekemään riskinarviointi ennen kuin kontteihin mennään sisälle sekä mittaamaan mahdollisten konttikaasujen pitoisuudet.

Kun kaasutettuja kontteja laitetaan laivalle, pitää kontit merkitä asianmukaisesti ja niiden tiiviys tulee selvittää. Ohjeen mukaan laivalla tulee olla koulutetut työntekijät, joille on annettu tietoa kyseisten kaasutusaineiden myrkytysoireista ja ensiavusta sekä ”tarkoituksenmukaiset menetelmät” kaasutusaineiden analysointiin. Ennen laivan tuloa satamaan (tyypillisesti noin 24 tuntia ennen) vastuuhenkilöiden tulisi ilmoittaa satamalle, että satamaan on tulossa kaasutettu kontti, kertoa, mikä kemikaali on kyseessä ja milloin kaasutus on tehty.

Dokumentissa suositellaan, että kaasumittaukset tehtäisiin ainakin kahdelle yleisimmille käytetyistä kaasutusaineista eli metyylibromidille ja fosfiinille. Esimerkkinä mahdollisista mittausmenetelmistä mainitaan:

- analyysiputket
- fotoionisaatioon perustuvat detektorit (photoionisation detector, PID)
- henkilökohtaiset hälyttimet

Jokaisesta yllä mainitusta menetelmästä kerrotaan muutama etu ja muutama haitta, mutta tarkempaa vaatimusta esimerkiksi mittausalueille tai herkkyydelle ei esitetä. IMO:n

dokumentissa MSC.1/Circ.1265 mainitaan myös, että henkilökohtaisia hälyttimiä mittaamaan hapen pitoisuutta ilmassa on olemassa, mutta se, että happipitoisuus näyttää olevan oikealla tasolla ei takaa sitä, etteikö kontissa voisi olla kaasutusaineita.

IMO/ILO/UNECE- dokumentti Code of Practice for Packing of Cargo Transport Units (CTU Code) on valmistunut tammikuussa 2014. Dokumentissa annetaan ohjeita konttien turvalliseen pakkaamiseen liittyen ja sen liitteessä 9 kuvataan lyhyesti kaasutuksen aiheuttamien riskien minimointia. Liitteessä korostetaan sitä, että kaasutetut kontit pitää merkitä asianmukaisilla tunnuksilla ja että niiden on annettava tuulettua riittävästi ennen kuin niihin mennään sisälle. Dokumentti ei anna opastusta siihen, kuinka tuuletuksen riittävyys varmistettaisiin kaasujen mittaamisella.

Food and Agriculture Organisation of the United Nations, FAO, on julkaissut vuonna 1989 ohjeistuksen "Manual of fumigation for insect control". Ohjeistus pohjautuu vuonna 1961 tehtyyn ohjeistukseen ja siinä on lueteltu muutamia kaasutusaineiden mittaamenetelmiksi soveltuvia menetelmiä, kuten IR-pohjaiset menetelmät, analyysiputket sekä lämmönjohtokykyyn perustuvat analysaattorit.

Vuonna 2007 FAO:n julkaisemassa ohjeessa "Guide to Fumigation under Gas-Proof Sheets" on annettu ohjeita siitä, kuinka konttien kaasutus tehdään tehokkaasti, huolehtien samalla työturvallisuudesta. Teksti käsittelee yksinomaan fosfiinin ja metyylibromidin käyttöä konttien kaasutuksessa.

FAO:n ohjeiden mukaan sekä fosfiinin että metyylibromidin mittauksia tulee tehdä sellaisilla laitteilla, joiden pitoisuusalue kattaa alhaiset pitoisuudet, (näin varmistetaan työturvallisuus) että myös laitteilla, jotka voivat mitata korkeimpia pitoisuuksia, jolloin voidaan varmistua kaasutuksen tehokkuudesta.

Työhygieenisiin mittauksiin FAO:n ohjeissa on pitoisuusrajat fosfiinille 0,3 ppm (0,42 mg/m<sup>3</sup>) ja metyylibromidille 5 ppm (19,4 mg/m<sup>3</sup>). Kun monitoroidaan kaasutuksen tehokkuutta, pitoisuusrajat ovat fosfiinille 0,1- 5 g/m<sup>3</sup> (70 – 3500 ppm) ja metyylibromidille 2- 100 g/m<sup>3</sup> (515 – 25 700 ppm). Mittaukset tehdään FAO:n ohjeiden mukaan joko analyysiputkilla, sähköisillä kaasudetektoreilla tai dosimetreillä. FAO korostaa ohjeissaan sitä, että mittalaitteiden kunnosta tulee pitää huolta, niitä pitää käyttää valmistajan ohjeiden mukaisesti sekä kalibroida säännöllisin väliajoin.

### 3.1.2 Kansallisia ohjeistuksia

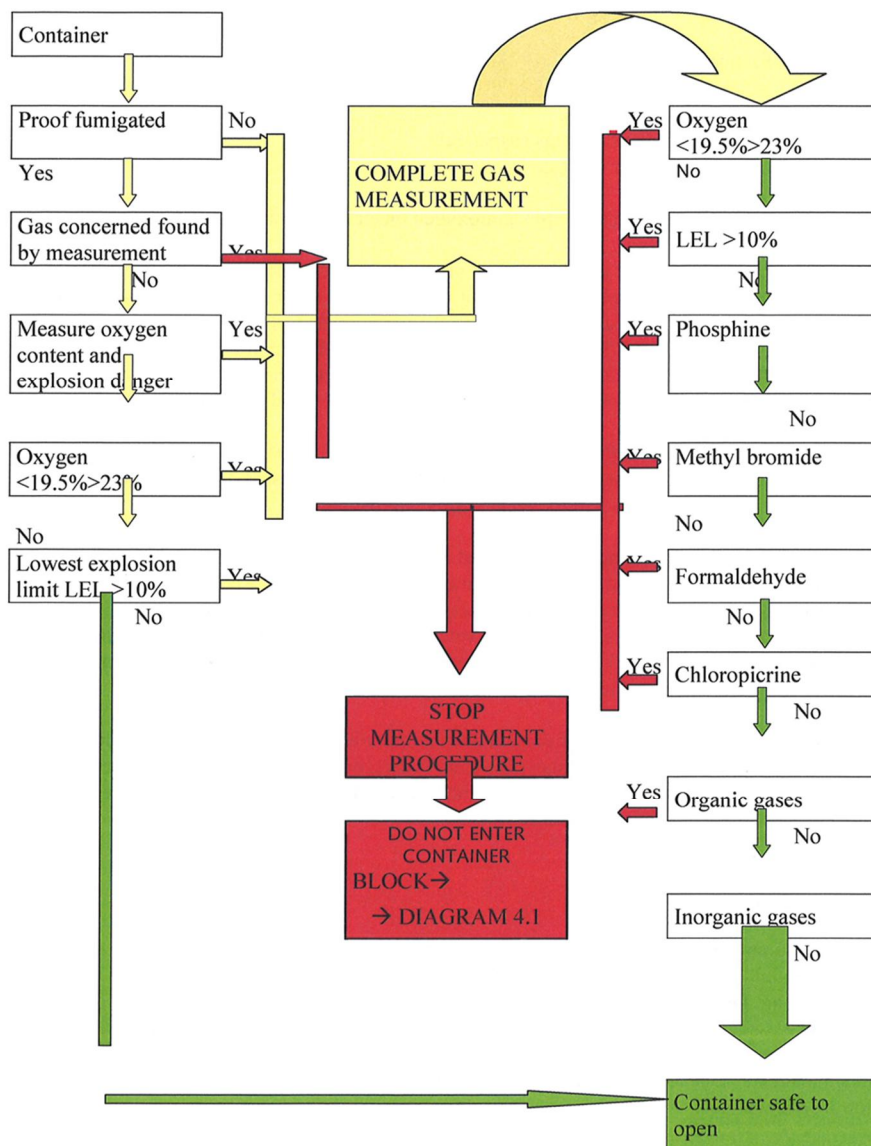
Alankomaissa on virasto nimeltä Inspectie Verkeer en Waterstaat, IVW, antanut ohjeistuksia siitä, kuinka konttien tarkastuksia mahdollisten vaarallisten kaasujen osalta tulisi tehdä (Riika, 2006). Tarkastuslaitos on yksi Alankomaiden hallituksen tarkastuslaitoksista. Vuodesta 2012 lähtien viraston nimi on ollut Ympäristö- ja liikennetarkastusvirasto, De Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT).

IVW:n ohjeiden mukaan konttien kaasujen pitoisuusmittaukset lopetetaan ja konttiin ei mennä, mikäli

- happipitoisuus on < 19 % tai > 23 %,
- pitoisuudet ovat > 10 % alimmasta syttymisrajasta (LEL, lower explosion limit) tai
- jos mittauksissa käytettyjen adsorptioputkien väri muuttuu.

Mittausten tekijän on oltava sertifioitu. Mittaukset tehdään kolmelta eri korkeudelta kontista. Tarkempaa kuvausta itse mittaamenetelmistä ei tässä esityksessä ole annettu, ainoastaan adsorptioputket sekä henkilökohtaiset hälyttimet on mainittu.

Euro Controle Route (2005) ohjeissa on kuvattu samanlaiset ohjeet kuin yllä olevissa Alankomaiden ohjeissa. ECR:n kuuluu eurooppalaisia liikenteen tarkastusvirastoja, jotka työskentelevät liikenneturvallisuuden parantamiseksi Euroopassa.



Kuva 1. ECR (2005) –dokumentissa esitetty vuokaavio konttimittauksiin

ECR-dokumentissa korostetaan myös sitä, että koska konteissa esiintyvien aineiden tiheydet eroavat toisistaan, on pitoisuusmittaukset tehtävä usealta eri korkeudelta kontista. Tekstissä kerrotaan myös adsorptioputkien käytössä esiintyvistä virhetulkinnoista (putket eivät ole selektiivisiä, lämpötila ja paine voivat vaikuttaa värimuutokseen jne).

Australiassa on tehty standardi (2013) siitä, kuinka varmistetaan siitä, että metyylibromidilla tehtävä kaasutus on tarpeeksi tehokasta. Kyseisen standardin mukaan metyylibromidin pitoisuuden määrittäminen voidaan tehdä millä laitteella tahansa, edellyttäen, että käytettävä laite pystyy mittaamaan luotettavasti metyylibromidin pitoisuuksia alueella 2- 200 g/m<sup>3</sup>. Lisäksi laitteissa on oltava, mikäli mahdollista, kosteuden ja hiilidioksidin poistamiseen suunnitellut suodattimet. Standardissa korostetaan myös sitä, että laitteet pitää kalibroida ja huoltaa säännöllisesti.

Kanadan rajavalvontaa hoitava virasto, The Canada Border Services Agency (CBSA), edellyttää, että kaikista merikuljetuksissa käytettävistä konteista tutkitaan mahdolliset kaasutusaineiden pitoisuudet (Testing and Ventilation of Marine Containers, web-sivut CBSA). Mittaukset tehdään konttien valvontaan erikoistuneissa yksiköissä, (container

examination facilities, CEFs) ennen lastin purkamista. Mittauksissa käytetään Syft Voice200-analysaattoria (kts kpl 4.3.3.1).

Ruotsin merenkulun viranomaiset ovat laatineet vuonna 2008 ohjeistuksen (Safe and Sound –or hidden dangers!) konttikuljetuksiin liittyen. Näissä ohjeissa edellytetään muun muassa:

- Lastin mahdollisista vaaratekijöistä on informoitava
- Laivalla on oltava asianmukaiset mittausmenetelmät hapen sekä vaarallisten kaasujen mittaamiseen (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) ja laivan henkilökunnan on oltava koulutettu näiden laitteiden käyttämiseen

USDA (Treatment Manual, United States Department of Agriculture) esittää ohjeissaan muutamia kaasutusaineiden mittaamiseen soveltuvia mittausmenetelmiä, jotka PPQ (Plant Protection and Quarantine) on hyväksynyt:

- lämmönjohtavuuteen perustuvat analysaattorit (Fumiscope, metyylibromidin ja sulfuryylifluoridin mittaus)
- infrapuna-analysaattorit (Spectros. metyylibromidin mittaus)
- analyysiputket (useita valmistajia mainittu)
- sähkökemialliset sensorit (B16 PortaSens, fosfiinin mittaus)
- fotoionisaatioon (PID) perustuva mittaus

### 3.2 Käytettyjä näytteenottomenetelmiä

Kaasutusainemittausten näytteenottomenetelmiä ei selvityksessä läpikäydyissä raporteissa tai esitteissä ole kuvattu yksityiskohtaisesti.

Australialaisen Safe work Australia-nimisen työsuojeluun keskittyneen viraston julkaisussa vuodelta 2012 on kerrottu muutamia esimerkkejä näytteenottotavoista (Hazard surveillance: Residual chemicals in shipping containers, 2012). Raportissa on kuvattu, kuinka näyte on imetty kontista etäkäyttöisen näytteenottojärjestelmän avulla (remote activated grab sampler, RAGS) näytepussiin. Näytepussimateriaalina käytettiin joko Tedlaria tai Kynaria ja pitoisuudet analysoitiin laboratoriossa SIFT-MS-tekniikalla.

Tehdyissä mittauksissa havaittiin, että näytepussin materiaali vaikutti tutkittaviin pitoisuuksiin. Tedlar-pusseissa pitoisuuksien vähenemä ajan funktiona oli paljon pienempi kuin Kynar-materiaaleista tehdyissä pusseissa. Lisäksi pitoisuuksien lasku riippui tutkittavasta komponentista, mikä johtuu mitä todennäköisimmin komponenttien erilaisesta diffuusiosta näytepussin seinämien lävitse.

Samaa näytteenotto- ja analysointitapaa (mittasondi konttiin, näytteenotto näytepussiin ja näytteen analysointi SIFT-MS-tekniikalla) on sovellettu myös Uuden-Seelannin Tauranganimisessä satamassa tehdyissä mittauksissa (Report on the outcomes of the fumigant risk study, 2012). Tässä tutkimuksessa on paneuduttu siihen, kuinka suuressa osassa tutkituista konteista löytyi kaasutusaineiden jäämiä. Tulokseksi saatiin, että yli 90 % tutkituista konteista sisälsi kaasutusaineita ja näistä peräti 20 %:a oli sellaisia kontteja, joiden pitoisuudet ylittivät työsuojelulliset raja-arvot.



### 3.3 Kaasutusaineita ja niiden työhygieenisiä raja-arvoja

Taulukossa 1 on esitetty tarkastelun kohteena olleet kaasut sekä niiden työhygieenisiä raja-arvoja (HTP-,TWA- sekä STEL-raja-arvoja). Taulukossa esitetyt tiedot pohjautuvat projektin raporttiin ” Kuljetuskonttien sisältämien kaasumaisten aineiden aineominaisuudet ja esiintyminen” (Pitkänen ym. 2015).

Taul.1. Kaasutusaineita sekä niiden työhygieenisiä raja-arvoja

Yhdiste [D] = kaasutusaine	CAS	HTP-arvo (2014)				ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists)			
		8 h		15 min		TWA 8 h		STEL 15 min	
		ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
1,3-Diklooripropeeni [D]	542-75-6					0,04	0,2	0,08	0,4
fosfiini [D]	7803-51-2	0,1	0,14	0,2	0,28	0,3		1,0	
klooripikriini [D]	76-06-2	0,1	0,7	0,3	2,1	0,1			
etyleenidibromidi	106-93-4	0,1	0,78			0,5	3,9		
jodoforni [D]	75-47-8					0,6	9,8	1	16
formaldehydi (D)	50-00-0	0,3	0,37	1	1,2	0,3			
etyleenioksidi [D]	75-21-8	1	1,8			5	9,2		
trikloorimetaani [D]	67-66-3	2	10	4	20	10			
vetysyanidi [D]	74-90-8		1		5			4,7	
etyleenidikloridin hiilitetrakloridin seos [D]	107-06-2/56-23-5	1	6,3	5	31	5			
etyleenidikloridi [D]	107-06-2	1	4	5	20	10			
metyylibromidi (D)	74-83-9	5	20	10	39	1			
sulfurylifluoridi [D]	2699-79-8	5	21	10	42	5			
etyyliformaatti-hiilidioksidiseos [D]	109-94-4 + 124-38-9	100	310	150	460	100			
metyleenikloridi [D]	75-09-2	100	350	250	880				
rikkifluoridi	2551-62-4	1000	6100	1300	7900	1000			

## 4. Mittausmenetelmät

Seuraavissa kappaleissa esitetään kaasutusaineiden analysointiin käytettyjä menetelmiä, niiden mittausperiaatteita sekä hintatietoja, mikäli niitä on ollut saatavilla. Mittausmenetelmät on jaoteltu kolmeen osaan:

- Analyysiputket
- Pienet kannettavat käsimittarit
- Analysaattorit

### 4.1 Analyysiputket

Kaasupitoisuuksia voidaan yksinkertaisimmillaan havaita ja mitata käyttämällä kertakäyttöisiä analyysiputkia. Analyysiputket ovat ainekohtaisia lasiputkia, joissa määritettävä aine aiheuttaa merkkiaineen värjäytymisen. Värjäymän pituus on suoraan verrannollinen kyseisen aineen pitoisuuteen. Analyysiputkia on suunniteltu kaikille tärkeimmille konttikaasutusaineille ja usealle VOC-yhdisteelle. Yhdisteestä riippuen vaste perustuu joko happo-emäs-, hapetus-pelkistys-, sakka- tai polymeroitumisreaktioon. Analyysiputkivalmistajien ilmoittama mittauslukeman tarkkuus on tyypillisesti 10-25 %. (Dräger-Tubes & CMS-Handbook 2011).

Analyysiputkien haittapuolena on, että värinmuutokseen vaikuttavat myös ympäristöolosuhteet ja usein myös muut näytteessä esiintyvät kaasut eikä muutoksen perusteella siten voida tehdä tarkkaa pitoisuusmäärittystä.

Markkinoilla on neljä analyysiputkivalmistajaa, jotka markkinoivat tuotteitaan konttikaasusovelluksiin; Dräger, Kitagawa, MSA ja RAE Systems.

#### 4.1.1 Dräger

Dräger on saksalainen analyysiputkien valmistaja, jolla on tuotevalikoimassa kaikille yleisimmille desinfiointikaasuille omat analyysiputket. Joillekin aineille, kuten fosfiinille, on saatavilla kolmen eri pitoisuusalueen putkia. Analyysiputkia voi käyttää yksittäin tai viittä putkea rinnakkain samanaikaisesti.

Rinnakkaista testaussettiä (test kit) on kahta erilaista, joita on tarkoitettavan käytettäväksi konttien yleismittaamiseen, jos epäillään kontin sisältävän kaasutusaineita. Dräger Simultest Fumigation -setti sisältää formaldehydin, fosfiinin, metyylibromidin, vetysyanidin ja ammoniakkin analyysiputket. Simultest Container Fumigation -setissä ammoniakkiputki on korvattu etyleenioksidiputkella. Rinnakkaisputkilla testatessa tarvitaan erillinen analyysiputkien pidike, jossa näytekaasu jaetaan tasaisesti eri putkiin mittauksen aikana. Näytekaasu imetään käsikäyttöisellä pumpulla putkien läpi.

Esitteissä ei ole kerrottu mahdollisista muiden kaasujen aiheuttamista ristikkäisvaikutuksista. Drägerin esitteen mukaan esimerkiksi fosfiinin mittaamiseen tarkoitettujen putkien hinta vaihtelee välillä 75 €- 125 €/ 10 kpl rasia.



Kuva 2. Dräger- fumigation test set

#### 4.1.2 Kitagawa

Japanilainen yritys Komyo Rikagaku Kogyo K.K. markkinoi analyysiputkia tuotenimellä Kitagawa Gas Detector Tube System. Analyysiputkia markkinoidaan yksittäismittauksiin hyvin laajasta joukosta erilaisia kohteita, kuten esimerkiksi päästömittaukset, sisäilmamittaukset, prosessivalvonta sekä teollisuusjätevesien valvonta. Varsinaisesti konttikaasujen mittaamiseen tehtyä rinnakkaista testaussettiä ei ole markkinoilla. Näytekaasu imetään yksittäisen analyysiputken läpi valmistajan käsikäyttöisellä pumpulla, jonka tilavuus on 50 millilitraa. Esitteessä on mainittu ristikkäisvaikuttavia kaasuja melkein jokaisen analyysiputken kohdalla. Mittausepävarmuudeksi on ilmoitettu tyypillisesti  $\pm 5 - 15 \%$ . Konttikaasujen mittaamiseen valikoimasta löytyvät analyysiputket seuraaville kaasuille; klooripikriini, 1,2-dikloorietaani, 1,3-diklooripropeni, etyleenioksidi, formaldehydi, vetysyanidi, metyylibromidi, metyylijodidi, fosfiini, bentseeni ja hiilimonoksidi.

Hintatiedot verkkokaupassa käsipumpulle tarvikkeineen noin 360 US\$ ja analyysiputket noin 60 US\$/10 kpl (<http://www.wilner-greene.com/products-sensidyne-kitagawa-gas-detector-tubes.html>, viitattu 20.10.2014).



Kuva 3. Kitigawa Gas Detector Tube System-näytteenottopumppu

#### 4.1.3 MSA

Saksalainen MSA Auer GmbH valmistaa myös analyysiputkia. Valikoimissa on konttikaasumittauksiin soveltuvia putkia metyylibromidille ja fosfiinille.

Hintatieto verkkokaupassa noin 100-130 US\$/10 kpl ([www.thesafetyequipmentstore.com](http://www.thesafetyequipmentstore.com), viitattu 20.10.2014).



Kuva 4. MSA-detector tube pump

#### 4.1.4 RAE Systems

RAE Systems on yhdysvaltalainen yritys, jolla on konttikaasujen mittaamista varten analyysiputkia fosfiinille ja metyylibromidille. Fosfiinin mittaamiseen markkinoidaan kolmea analyysiputkea, joiden mittausalueet ovat 2,5-100 ppm, 12,5-1000 ppm ja 25-2000 ppm. Metyylibromidin mittaamiseen valmistajalla on yksi analyysiputki, jonka mittausalue on 0,5-36 ppm. Näytteenottoon käytetään valmistajan omaa käsipumppua.

Verrattaessa ilmoitettuja mittausalueita, voidaan todeta metyylibromidin mittaamiseen tarkoitettu analyysiputki potentiaalisesti mittaamaan konttikaasusovelluksissa. Sen sijaan fosfiinille ilmoitettu mittausalue ei riitä kaasutusaineiden analysointiin.

## 4.2 Pienet kannettavat käsimittarit

Kaasutusaineiden mittaamiseen käytetään usein pieniä, kannettavia käsimittareita. Niiden avulla saadaan indikaatiivista tietoa kaasutusaineiden pitoisuuksista.

### 4.2.1 MX6 iBrid

Yritys Industrial Scientific (<http://www.indsci.com/company/>, viitattu 26.3.2015) markkinoi tuotettaan nimeltään MX6 iBrid muun muassa kaasutusaineiden mittaamiseen.

Kaasutusaineiden analysointi perustuu sähkökemiallisiin kennoihin. Laitteella voidaan mitata muun muassa hiilimonoksidia, hiilidioksidia, vetysyanidia sekä fosfiinia.

Mittausalueet ko. komponenteille ovat:

- CO 0 – 1 500 ppm, resoluutio 1 ppm ja alue 0 – 9 999 ppm, resoluutio 1 ppm
- CO<sub>2</sub> 0 – 5 %, resoluutio 0,01 % (mittaus IR- tekniikalla)
- HCN 0 – 30 ppm, resoluutio 0,1 ppm
- Fosfiini 0 – 5 ppm, resoluutio 0,01 ppm ja alue 0 – 1000 ppm, resoluutio 1 ppm



Kuva 5. MX6 iBrid-mittalaite

Suomessa kyseistä mittalaitetta on käytetty ainakin muutamassa paikassa. Käyttäjien mukaan laite kertoo sen, tarvitseeko kontti tuuletusta vai ei, mutta yksittäisten komponenttien tarkkaan pitoisuuksien analysointiin laite ei heidän mukaansa sovellu.

### 4.2.2 RAE Systems

Yrityksellä on ominaisuuksiltaan erilaisia käsimittareita mm. fosfiinin, metyylibromidin, etyleenioksidin mittaamiseen. Mittausepävarmuuksista ja ristikkäisvaikuttavista aineista ei ole esitteissä mainintoja.

#### 4.2.2.1 MiniRAE- ja UltraRAE-käsimittarit

Käsimittarit voivat mitata vain yhtä kaasua kerrallaan ja mittaus perustuu fotoionisaatio (photo ionisation, PID)- detektoreihin. Ionisointijännite lampuissa on valinnaisesti joko 9,8 eV, 10,6 eV tai 11,7 eV. Metyylibromidin mittaamisesta on esitteissä mainittu, että sitä ei pystytä mittaamaan 9,8 eV:n lampulla. Esitteen mukaan pienten metyylibromidipitoisuuksien mittaamisessa muut esiintyvät kaasut voivat aiheuttaa ristikkäisvaikutuksia. Ristikkäisvaikutuksia voidaan yrittää minimoida käyttämällä esisuodattimena adsorptioputkea ButadieneRAE-Sep Tube (p/n 012-3024-005).

Fosfiinin mittaamisessa on suositeltu kalibrointi tehtäväksi käyttäen fosfiinin sijasta isobutyleeniä ja kalibrointi suositellaan tehtäväksi säännöllisesti muutaman mittauksen jälkeen. Esitteessä mainitaan myös, että fosfiini aiheuttaa ionisointilampussa kemiallisen reaktion, joka päälystää lampun ikkunan niin, että sitä tulee pyyhkiä metanolilla määräajoin. (RAE Systems, application note AP-218, rev 4b)

#### 4.2.2.2 ToxiRAE II-käsimittari

Käsimittari voi mitata tässä tarkastelussa mukana olleista kaasuista vain fosfiinikaasua ja mittaus perustuu sähkökemialliseen kennoon (EC). Mittausalueeksi on ilmoitettu 0,1-5 ppm, ja mittausajaksi 1 minuutti. Ristikkäisvaikutuksista ei ole mainittu. (RAE Systems, application note AP-218, rev 4b)

#### 4.2.2.3 MultiRAE-käsimittari

Käsimittarissa on kuusi paikkaa erilaisille mittauskennoille. Laitteeseen voi asentaa yrityksen PID-, EC- ja katalyyttisiä mittauskennoja. Kaasutusainesovellukseen löytyy mittauskennoja hiilimonoksidille (0 – 500 ppm, 0-2 000 ppm), hiilidioksidille (0 – 50 000 ppm), etyleenioksidille (0-10 ppm, 0- 100 ppm), formaldehydille (0-10 ppm), vetysyanidille (0-50 ppm) ja fosfiinille (0-20 ppm). (RAE Systems, MultiRAE datasheet DS-1070-05)

#### 4.2.3 MBFuma, Sulfuma ja Phosfuma

Yritys Bedford Scientific Ltd (<http://www.bedfont.com>, viitattu 26.3.2015) valmistaa tuotteita pääosin hengitysilman analysointiin, yhtenä tuoteperheenä heillä on mukana myös kaasutusaineiden mittaaminen.

Tuotteet ovat:

- MBFuma, Metyylibromidin mittaamiseen, mittaus perustuu lämmönjohtokyky sensoriin (Thermal Conductivity Sensor, TC), alue 0- 200 mg/l
- Sulfuma, sulfuryylifluoridin mittaus, mittaus perustuu lämmönjohtokyky sensoriin, alue 0 – 200 mg/l
- Phosfuma, fosfiinin mittaus, mittaus perustuu sähkökemiallisiin kennoihin , alue 0 – 10 ppm, resoluutio 0,1 ppm ja alue 0 – 2000 ppm, resoluutio 0,3 ppm

Valmistaja luettelee esitteissään kullekin mittalaitteelle runsaasti komponentteja, jotka aiheuttavat ristikkäisvaikutuksia mittauksissa. Epäselvää on, millä pitoisuuksilla ristikkäisvaikutustiedot on mitattu kuten myös mittausalueiden ilmoitustapa.

#### 4.2.4 Dräger X-am 7000

Dräger-yrityksellä on analyysiputkien lisäksi käsimittareita ja kaasutusainesovelluksissa on käytetty myös X-am 7000 –käsimittaria. Mittarissa on viisi paikkaa, joista kolmeen voidaan asentaa sähkökemiallinen kenno ja kahteen joko PID- tai IR- detektori tai katalyyttinen kenno. Kaasutusainemittauksiin kennovalikoimasta soveltuvat mm. fosfiinin, hiilimonoksidin, vetysyanidin ja ammoniakkin sähkökemialliset kennot. Lisäksi konttisovelluksissa voi käyttää VOC-kennoa, joka perustuu PID- mittaukseen ja hiilidioksidille tarkoitettua IR-kennoa. Mittausepävarmuuksista ja ristikkäisvaikuttavista aineista ei ole esitteissä mainintoja. (Dräger X-am® 7000 brochure, 9044772\_PI\_X-am\_7000\_EN\_280114\_fin)

Kanerva (2010) testasi kaasutusaineiden mittauksissa Dräger X-am 7000 käsimittaria ja vertaili mittaus tuloksia muiden konttimittauksiin markkinoitujen mittalaitteiden tuloksiin ja käytettävyyteen. Testattavassa Dräger- laitteistossa oli mittauskennot seuraaville komponenteille: VOC, fosfiini, vetysyanidi, ammoniakki ja hiilidioksidi. Yleishuomio oli, että pääsääntöisesti X-am 7000 mittaus tulokset olivat vertailtavaan FTIR-menetelmän tuloksiin nähden alemmat, mutta tarkempaa tulosten vertailua ei pystytty tekemään. Samalla oli

havaittu, että ainakin VOC-kennon vasteaika oli isoissa pitoisuuksissa jopa 10 minuuttia ja toisaalta kennon palautumisaika isosta pitoisuudesta takaisin nollatasoon kesti jopa puoli tuntia. Testeissä X-am 7000 mittasi kolmelle kuljetuskontille fosfiinipitoisuudeksi 0,3 ppm, mutta kyseisiä tuloksia ei muilla testatuilla menetelmillä pystytty toistamaan. Johtopäätöksenään laitteesta Kanerva piti kuitenkin X-am 7000-laitteen fosfiinimittausta pienissä pitoisuuksissa potentiaalisena.



Kuva 5. Dräger X-am 7000-laite

#### 4.2.5 Fumiscope

Fumiscope on yhdysvaltalainen yritys, joka valmistaa laitteita, joilla voidaan testata kaasutuksen tehokkuutta. Heillä on tähän tarkoitukseen kaksi tuotemerkkiä, Fumiscope 5.1 ja RDA Fumiscope. Fumiscope 5.1- mallilla voidaan mitata konttien kaasutuksen (metyylibromidi ja sulfuryylifluoridi) tehokkuutta yhdestä näytteenotokohdasta ja analysointi perustuu putkien käyttöön. Valmistaja ei kuitenkaan kerro tarkemmin, mistä putkista on kyse ja minkälaisia kaasujen pitoisuuksia laitteilla voidaan mitata. Heidän mukaansa myös muitakin kuin edellä mainittuja kaasuja voidaan kuitenkin tarpeen mukaan mitata.

RDA Fumiscope-malli on periaatteeltaan samanlainen kuin Fumiscope 5.1, erona on se, että sitä voidaan operoida etävalvonnan avulla (remote data acquisition) ja että sen avulla on mahdollista mitata kaasuja neljästä näytteenotokohdasta. Laite ei sovellu työturvallisuusmittauksiin sen korkeiden määritysrajojen vuoksi. (<http://www.fumiscope.com/index.html>, viitattu 26.3.2015)



Kuva 6. Fumiscope 5.1-laite

#### 4.2.6 ChemPro 100i

Suomalaisen Environics Oy:n (<http://www.environics.fi/>, viitattu 26.3.2015) valmistama ChemPro 100i- käsiikäyttöinen mittalaite perustuu ionin liikkuvuustekniikan soveltamiseen (Ion mobility spectrometry, IMS). Tyypillisimpinä käyttökohteina ko. laitteella on taistelukaasujen analysointi, mutta esitteen mukaan se soveltuu myös tiettyjen toksisten teollisuuskemikaalien mittaamiseen (toxic industrial chemicals, TIC). Laitteen esitteessä ei ole kerrottu tarkemmin, mitä komponentteja laitteella on mahdollista mitata ja millä pitoisuusalueella.

Mittalaitteessa on mukana myös lämpötilan, paineen ja kosteuden mittaus.



Kuva 7. ChemPro 100i-mittalaite

#### 4.2.7 CityTech-sensorit

Yritys City Technologies (<http://www.citytech.com/index.html>, viitattu 26.3.2015) valmistaa sensoreita muun muassa kaasutusaineiden sekä puolijohdeteollisuuden kaasujen detektointiin.

Mittaus perustuu sähkökemiallisiin kennoihin ja tässä selvityksessä mukana olleista kaasukomponenteista City Tech- sensoreita valmistetaan vetysyanidille sekä fosfiinille. Molemmille kaasuille löytyy sekä kannettavia mittalaitteita että kiinteisiin asennuksiin tarkoitettuja kennoja.

Valmistaja mainitsee kuitenkin, että vaikka sähkökemialliset kennot on suunniteltu spesifisiksi tutkittavalle kaasukomponentille, niissä voi olla ristikkäisvaikutuksia muiden kaasujen kanssa. Tämän vuoksi he suosittelevat, että fosfiinin mittaus kaasutusaineista tehtäisiin epäsuorasti, käyttäen hiilimonoksidisensoria, jolla on heidän mukaansa vaste fosfiinille.

Huom! Kyseinen valmistaja tekee vain sensoreita, ei mittalaitteita.

#### 4.2.8 GasAlert-kaasuhälyttimet

BW Technologies valmistaa kaasuhälyttimiä, joista GasAlertExtreme-malli mittaa yhtä kaasukomponenttia ja GasAlertMicro 5 useita kaasukomponenttia. Suomessa laitetta edustaa HN Nordion Oy, jolta on saatu alla olevat hintatiedot.

GasAlertExtremen mittausalueita kaasutuskaasuille ovat:

- vetysyanidi 0- 30 ppm

- fosfiini 0- 5 ppm
- etyleenioksidi 0- 100 ppm

GasAlertExtreme-hälyttimen hinta riippuu tutkittavasta kaasusta, fosfiinia mittaavan hälyttimen hinta on 345 € (+alv) (hintatieto 21.4.2015).

GasAlertMicro 5-ilmaisimen mittausalueita kaasutuskaasuille ovat:

- vetysyanidi 0- 30 ppm, oletustarkkuus 1,0 ppm, suuri tarkkuus 0,1 ppm
- fosfiini 0- 5 ppm, oletustarkkuus 1,0 ppm, suuri tarkkuus 0,1 ppm
- PID-perusteinen mittaus VOC-kaasuille 0- 1000 ppm, oletustarkkuus 1 ppm

Kaasutuskaasujen mittaus perustuu sähkökemiallisiin kennoihin. Mittalaite voi mitata samanaikaisesti viittä kaasua tai vaihtoehtoisesti esimerkiksi kolmea kaasua, PID-anturilla VOC-kaasuja ja infrapunatekniikalla hiilidioksidia. GasAlertMicro 5 PID-ilmaisimen hinta määräytyy siihen valittavien anturien perusteella. Esimerkiksi PID-, happi- ja fosfiinianaturilla varustettu pumpullinen laite maksaa 1 543 € (+ alv) (hintatieto 21.4.2015).



Kuva 8. GasAlertMicro 5-monikaasuilmaisin

### 4.3 Kaasuanalysaattorit

Seuraavissa kappaleissa kerrotaan sellaisista markkinoilla olevista kaasuanalysaattoreista, joiden on valmistajan mukaan kerrottu soveltuvan kaasutusaineiden analysointiin.

Kaasuanalysaattorit ovat edellisissä kappaleissa esitettyihin tekniikoihin verrattuna kooltaan suurempia ja hinnaltaan kalliimpia, mutta kohteesta ja mitattavasta komponentista riippuen niillä voidaan saavuttaa alhaisempia ja tarkempia määrittämissä rajoja.

#### 4.3.1 Kromatografit, sähkökemialliset kennot ja lämmönjohtokyvyn mittaamiseen pohjautuvat analysaattorit

##### 4.3.1.1 FumiDetec-200

Saksalainen IUT Berlin (<http://www.iut-berlin.info/index.php?id=185&L=1>, viitattu 26.3.2015) valmistaa kromatografisiin menetelmiin perustuvia, konttikaasusovelluksiin räätälöityjä mittalaitteita. Keväällä 2011 IUT Berlin yhdistyi suomalaisen mittalaittevalmistajan Environics Oy:n kanssa, joten nyt yrityksen nimi on Environics-IUT GmbH.

Valmistajalla oli aiemmin markkinoilla mittalaite IUT FumiDetec-100, jota he ovat kehittäneet käyttökokemusten perusteella ja tuottaneet markkinoille vuonna 2010 uuden laitteen nimeltään IUT FumiDetec-200.



FumiDetec-200- mittalaite on kannettava ja valmistajan mukaan sillä pystyy mittaamaan ppb-tasolla eri kaasuja. Mittaustekniikat ovat:

- ioniliikkuvuus-spektrometri (Ion Mobility Spectrometer, IMS)
- fotoionisaatiodektoori (PID) yhdistettynä kaasukromatografiin (GC)
- IR- pohjainen sensori
- sähkökemialliset kennot

FumiDetec-200 laitteen ilmoitetaan pystyvän mittaamaan muun muassa seuraavia konteissa esiintyviä kaasukomponentteja:

- sulfuryylifluoridi
- metyylibromidi
- fosfiini
- vetysyanidi
- klooripikriini
- formaldehydi
- bentseeni
- tolueeni
- ksyleeni
- styreeni
- ammoniakki
- 1,2-dibromietaani
- 1,2-dikloorietaani
- 1,3- diklooripropeeni
- hiilidioksidi
- hiilimonoksidi

Mitattavien komponenttien valikoimaa voidaan tarvittaessa laajentaa.



Kuva 9. IUT FumiDetec-200-mittalaite

Valmistajan mukaan mittalaitteen lämpiäminen mittausvalmiuteen kestää noin 15 min ja näytteen analysointi kestää 4 min. Ladattavilla pattereilla on 8 tunnin toiminta-aika. Laite ei vaadi erillistä kantajakaasua. FumiDetec-laite on käytössä esimerkiksi Rotterdamin satamassa konttikaasuja mittaavalla yritysellä.

#### 4.3.1.2 Fumisense ja Fumitrack-550 PM

Intialainen United Phosporus Limited valmistaa laitteita metyylibromidin, fosfiinin sekä sulfuryylifluoridin analysointiin. Fumisense-nimisellä laitteella voi mitata samanaikaisesti sekä metyylibromidia että fosfiinia. Metyylibromidin mittausta perustuu

lämmönjohtokyky sensoriin ja fosfiinin mittaus puolestaan sähkökemiallisiin kennoihin. Laitetta käytetään tarkistamaan konttien kaasutuksen tehokkuutta.

Mittausalueet ovat:

- fosfiini, 0- 2000 ppm, resoluutio 1 ppm
- metyylibromidi 0 – 5 %, resoluutio 0,01 %



Kuva 10. Fumisense-mittalaite

Uniphosin valmistama Fumitrack- 550 PM mittaa valmistajan mukaan fosfiinia pitoisuusalueella 0 – 2000 ppm. Mittaus perustuu sähkökemiallisiin kennoihin.

Uniphos- 250 mittalaite mittaa myös sähkökemiallisilla kennoilla fosfiinia, alueella 0 – 1000 ppm, resoluutio 1 ppm. Laite ei sovellu työturvallisuusmittauksiin sen korkeiden määräysrajojen vuoksi.

#### 4.3.2 IR- menetelmät

Optisissa infrapuna (IR)-absorptiomenetelmissä mitattava näytekaasu tyypillisesti imetään laitteen kaasukyvetiin, jossa mitataan jonkin tietyn aallonpituuden absorboitumista vakioituissa olosuhteissa ja mittausmatkalla. Optinen mittausmatka on tyypillisesti 2-10 metriä ja se toteutetaan yleensä moniheijastuskennolla. Mittaus voidaan tehdä myös avoimessa ympäristössä ns. open path-menetelmällä. Näitä sovelluksia käytetään esimerkiksi teollisuuden hajapäästöjen mittaamiseen (öljynjalostamoiden VOC-päästöt).

Eri kaasut absorboivat eri aallonpituuksia ja sen tiedon perusteella aineet voidaan tunnistaa ja pitoisuudet mitata. Kaikki aineet absorboivat eri määrän valoa (absorptiviteetti), ja osalla aineista on niin heikko vaste, ettei niiden aiheuttamaa absorptiota käytännössä pystytä mittaamaan.

Absorptiota mittaavia mittalaitteita on useita erilaisia; ei-dispersiivisiä (esim. NDIR, Non-Dispersive Infrared) ja dispersiivisiä (esim. FTIR, Fourier Transform Infrared).

##### 4.3.2.1 PM-400, MB-400 ja SF-400

Spectros Instruments (<http://www.spectrosinstruments.com>, viitattu 26.3.2015) kertoo sivustollaan omaavansa yli 20 vuoden kokemuksen kaasutusaineiden mittaamisesta sähkökemiallisiin kennoihin ja NDIR-tekniikkaan perustuvilla laitteilla. Sivustojen mukaan heidän laitteillaan voi detektoida muun muassa sulfuryylifluoridia, metyylibromidia sekä fosfiinia.

Heidän tuotevalikoimissaan on sekä kannettavia että kiinteästi asennettavia ratkaisuja kaasujen detektointiin. Kiinteihin asennuksiin heillä on seuraavat laitteet:

- Jatkuvatoiminen PM- 400-laite mittaa fosfiinia pitoisuusalueella 30 – 5 000 ppm
- MB-400-laitteella voidaan valmistajan mukaan mitata metyylibromidia pitoisuusalueella

0,2 g/m<sup>3</sup> (50 ppm) - 270 g/m<sup>3</sup> (70 000 ppm) (varmistamaan kaasutuksen tehokkuus)  
 - SF-400-laitteella mitataan sulfuryylifluoridia alueella 0,025 (250 ppm) - 7,5 %.

Kaikkien edellä mainittujen kaasujen detekointi perustuu NDIR-tekniikkaan. Laite ei sovellu työturvallisuusmittauksiin sen korkeiden määritysrajojen vuoksi.



Kuva 11. Spectros-ExplorIR-mittalaite sulfuryylifluoridin analysointiin

#### 4.3.2.2 Gaset Dx4040

Mittalaitteen valmistaja on suomalainen Gaset Technologies Oy. Mittalaite perustuu FTIR-tekniikkaan, jossa mitataan spektrialuetta 900-4200 cm<sup>-1</sup>. Aallonpituuden mittausväli, resoluutio, on 8 cm<sup>-1</sup> ja optinen mittausmatka 9,8 metriä. Laite painaa noin 10 kg, ja sen voi sijoittaa laitteen mukana tulevaan selkäreppuun. Mittaus tapahtuu ulkoilman lämpötilassa, joten lämpötilan aiheuttama vaikutus absorptioon otetaan laskennallisesti huomioon. Laitteisto huuhdellaan ennen mittauksia työllä ja laite toimii akuilla noin 2,5 tuntia. Mittauksen lopputulos on käytettävissä välittömästi mittauksen jälkeen.

Dx4040-mittalaitetta ja sen edeltävää versiota Dx4030-mittalaitetta käytetään kaasutusaineita mittaamiseen laitevalmistajan antamien tietojen mukaan muun muassa Alankomaissa ja Belgiassa (käyttäjinä esimerkiksi Gasmeststation, Matrans ja Desclean).



Kuva 12. Dx4040-mittalaite

Kanervan (2010) Pro Gardu -työssä oli tutkittu aiemmin markkinoilla olleen vastaavan laitteen, Gaset Dx4030, suorituskykyä kaasutusaineiden mittaamisessa. Tutkielmassa oli

määritelty laitteelle hyvin kattavasti määritysrajoja, spesifisyyksiä sekä verrattu suorituskyykyä pitoisuusmittauksen vaatimuksiin, jotka oli johdettu muun muassa HTP-arvoista. Tutkielmassa oli myös verrattu laitetta muihin testattuihin kaasutusaineiden mittaamiseen markkinoitujen laitteiden vastaaviin tietoihin. Mittauksia oli tehty 289:sta Suomeen tulleista kuljetuskontista vuonna 2009. Tutkielman johtopäätöksenä oli, että Dx4030 vastaa kaasutusaineiden mittauksessa työhygieenisen analytiikan haasteisiin melko hyvin. Yleisesti laitteen määritysrajana oli esitetty 1 ppm eri aineille, mutta metyylibromidin ja fosfiinin ilmoitettiin absorboivan heikosti infrapunasäteilyä, joten kyseisten aineiden mittaamisessa on korkeammat määritysrajat. Perusteluna positiiviselle johtopäätökselle oli esitetty hyvä käyttömukavuus, nopea mittausvalmius (15 minuuttia), moitteeton toiminta vaihtuvissa sääolosuhteissa ja eri vuodenaikoina (kevät, kesä ja alkutalvi). Lisäksi perusteluissa arveltiin myös operoinnin onnistuvan hyvin tullivirkailijoilta lyhyen koulutuksen jälkeen.

Laite erottelee tutkittavat kaasut toisistaan, mutta esimerkiksi metyylibromidin ja fosfiinin työhygieenisten alhaisten raja-arvopitoisuuksien analysointi ei sillä ole mahdollista.

Analysaattori, kannettavalla tietokoneella käytettävä ohjelma ja kaasutusainesovellus (50 kaasua) yhteensä maksavat noin 48 000 €.

#### 4.3.2.3 SPT<sub>r</sub>-GAS® Analyzer

Mittalaitteen valmistaja on kiinalainen Schutz Measurement Engineering Co Ltd. Mittaus perustuu fotoakustiseen (photoacoustic, PAS) mittaukseen.

Mittalaitteen markkinoidaan soveltuvan:

- a) kaasutusaineiden jäämien detektointiin konteissa
- b) kaasutusaineiden vuotojen detektointiin varastoissa
- c) jatkuvatoimiseen kaasutusaineiden analysointiin

Mitattavia kaasuja ovat

- a) Sulfuryylifluoridi (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), mittausalueet valinnaisesti 0...100 ppm ja 0...1000 ppm.
- b) Metyylibromidi (CH<sub>3</sub>Br)
- c) Fosfiini (PH<sub>3</sub>)
- d) Etyleenioksidi (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)
- e) Integroitu vesihöyryn (H<sub>2</sub>O) mittaus ristikkäisvaikutusten kompensointiin (perustuu IR-tekniikkaan)



Kuva 13. Schutzin kannettava fotoakustinen mittalaite

Laitevalmistajan esitteissä on viitattu seuraaviin standardeihin:

- a) GB/T 22497-2008: Chinese standard: Grain and oil storage. Fumigants application guideline.
- b) SN/T 1124-2002: Chinese standard: Container fumigation procedures.
- c) SN/T 1143-2002: Chinese standard: A simple fumigation library fumigation operating procedures.
- d) SN/T 1123-2002: Chinese standard: Rules for the treatment of sealing sheet fumigation of methyl bromide and sulphuryl fluoride.
- e) SN/T 1263-2003: Chinese standard: Sulphuryl fluoride fumigation of ships on international voyages deratization procedures.
- f) SN/T 1760-2006: Chinese standard: Ports of entry sulphuryl fluoride processing application procedures of Health.
- g) SN/T 2016-2007: Chinese standard: TCK epidemic wheat the ethylene oxide, fumigation method.

Laitevalmistaja oli vertaillut mittalaitteen toimintaa sulfuryylifluoridi –kaasun vuotomittauksissa toisen markkinoilla olevan laitteen, Spectorin SF-ExplarIR, kanssa. Mitattavat pitoisuudet olivat välillä 5...235 ppm. Vertailu osoitti mittalaitteen tulosten olevan samalla tasolla toisen laitteen tulosten kanssa. Tuloksissa oli myös esitetty SPT<sub>r</sub>-GAS®:n pystyvän mittaamaan luotettavasti myös alle 10 ppm:n pitoisuuksia. Vertailussa ollut SF-ExplarIR ei antanut mittaustulosta pitoisuuksien laskettua alle 10 ppm:n.

Laitteelle on tehty Kiinan metrologian laitoksella testejä (National Institute of Metrology, NIM) ainakin sulfuryylifluoridi -kaasulle pitoisuusalueella 0...235 ppm. Esitetyssä raportissa on mainittu mitatuiksi kaasuihin myös metyylibromidi ja fosfiini. Määritystarkkuudeksi raportoitiin 0,1 ppm, kun mittalaitteen ilmoittama lukematarkkuus oli 0,01 ppm. Suhteelliseksi mittaustarkkuudeksi oli ilmoitettu 0,1 %. Mittauksissa ei oltu havaittu ristikkäisvaikutuksia. Esitetyssä raportissa ei ole mainintaa, onko mittaukset tehty yksittäisaineille vai edellä mainittujen kaasujen seoksille. Näin ollen esitettyihin pitoisuuksiin ja mittaustarkkuuksiin tulee suhtautua varauksella. Myöskään mittaustuloksia konttien mittauksista ei ole esitetty.

Muille komponenteille kun sulfuryylifluoridille ei esitteissä ilmoitettu mitta-alueita.

#### 4.3.3 Massaspektrometriset menetelmät

Seuraavissa kappaleissa kerrotaan suorista massaspektrometrisistä menetelmistä, SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry) sekä PTR-MS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, protoninsiirtoreaktio-massaspektrometria)

##### 4.3.3.1 Syft Voice200

Uusiseelantilainen yritys Syft Technologies ( <http://www.syft.com/>, viitattu 26.3.2015) markkinoi kenttäanalytiikkaan kuljetettavia SIFT-MS( Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry)-analysointilaitteita.

Syft Voice200<sup>TM</sup>-analysointilaitteella on esitteen mukaan mitattu seuraavia komponentteja:

- Sulfuryylifluoridi (Vikane)
- Metyylibromidi
- Formaldehydi
- Klooripikriini
- Etyleenidibromidi
- Vetysyanidi
- Sulfuryylifluoridi
- Bentseeni

- Tolueeni
- Ksyleeni
- Ammoniakki
- Fosfiini

Kanervan (2010) Pro Gradu- työssä on esitelty perusteellisesti ko. tekniikan toimintaperiaatteet. Työssä on esitetty myös Voice200-laitetta edeltäneellä Voice 100-laitteella tehtyjä tutkimuksia ja niiden tuloksia. Esimerkiksi vuonna yksi tutkimusryhmä oli tutkinut Voice100-laitteella 1 843 konttia. Voice100-laite oli kyennyt havaitsemaan lähes kaikki kaasut, mutta osa tuloksista oli osoittautunut vääriksi positiivisiksi, kun niitä oli verrattu laboratoriomenetelmään (TD-GC-MS).

Kanervan (2010) mukaan muun muassa Australian tullilaitos sekä kaasukäsittelypalveluihin erikoistunut yritys EcO<sub>2</sub> ovat käyttäneet Voice-laitteita kaasutusaineanalyseissä.

#### 4.3.3.2 TD-GC-MS

Termodesorptio-kaasukromatografia-massaspektrometria- (thermal desorption- gas chromatography- mass spectrometer) menetelmässä näytekaasu otetaan näytepusssiin, näytekamperiin tai adsorptioputkeen ja näyte analysoidaan laboratoriossa TD-GC-MS-laitteella.

Menetelmällä on alhaiset määritysrajat, vaikkakin fosfiinin analysointi on hankalaa ja se vaatii menetelmän modifiointia (Widdowson, 2012). Widdowsonin (2012) mukaan kyseinen menetelmä voisi toimia esimerkiksi tutkimushankkeissa tai muiden rutiinimenetelmien kalibroinneissa.



Kuva 14. TD-GC-MS-mittalaite (Widdowson, 2012)

#### 4.3.3.3 PTR-QMS

Itävaltalainen Ionicon Analytik (<http://www.ionicon.com/information/technology/ptr-ms>, viitattu 26.3.2015) on valmistanut vuodesta 1998 kaupallisia PTR-MS-laitteistoja (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry; protoninsiirtoreaktiomassaspektrometria) ulkoilman haihtuvien

hiilivetyjen (VOC) analysointiin. Valmistajan sivuilla ei ole kerrottu siitä, että laitteita olisi käytetty kaasutusaineiden analysointiin, periaatteeltaan se soveltuu tähän tarkoitukseen.

Kanervan (2010) mukaan PTR-MS-laitteistot ovat yleensä noin 100-kertaa SIFT-MS-laitteita herkempiä ja että tällä voi olla epäsuotuisa vaikutus kaasutusainemittaussovelluksissa. (Kaasutusaineiden pitoisuudet voivat olla suhteellisen korkeita, mikä voi johtaa epälineaariseen vasteeseen). Laitteisto vaatii näytökaasun laimentamisen tyypellä, koska detektorit voivat mennä suurilla pitoisuuksilla erotuskyvyttömiksi.

PRT-MS-mittalaitteen hintaluokka on 100 000 – 200 000 €.



Kuva 15. PRT-QMS-mittalaite

## 5. Yhteenveto

Kansainvälinen merenkulunjärjestö IMO (International Maritime Organisation) on päivittänyt vuonna 2010 ohjeita konttien turvalliseen kaasutuskäsittelyyn liittyen (MSC.1/Circ.1361 ” Revised recommendations on the safe use of pesticides in ships applicable to the fumigation of cargo transport units”). Kyseisessä dokumentissa tiedostetaan se, että konttien käsittelyssä voi olla työturvallisuuteen liittyviä riskejä. Tämän vuoksi työntekijöitä kehoitetaan tekemään riskinarviointi ennen kuin kontteihin mennään sisälle sekä mittaamaan mahdollisten konttikaasujen pitoisuudet. IMO ei ole kuitenkaan esittänyt mitään erityisiä vaatimuksia sille, mitä mittaustekniikkaa tulisi käyttää kaasutusaineiden analysoinnissa tai minkälaiset olisivat käytetyn mittaustekniikan toiminnalliset parametrit, kuten herkkyys, selektiivisyys jne.

Yleisesti ottaen ohjeistukset käsittelevät lähinnä sitä, kuinka varmistetaan, että konttien kaasutus on tehokasta, kuinka kaasutetut kontit pitää merkitä sekä niissä annetaan ohjeita työturvallisuuteen liittyen. Kaasutusaineiden pitoisuuksien mittaamista on ohjeissa yleensä vain sivuttu lyhyesti, eikä mittalaitteisiin liittyviä toimintavaatimuksia ohjeistuksista myöskään löytynyt.

Baur (2012) on koontanut artikkeliinsa joukon artikkeleita, jotka käsittelevät konttien turvallista käsittelyä. Yhdessä näistä artikkeleista (Svea Fahrenholtz) on esitetty taulukko eri mittausmenetelmistä, joita voidaan soveltaa konttikaasujen mittaamisessa.

Taul.2 Konttikaasujen mittausmenetelmiä ja niiden ominaisuuksia (Baur, X., 2012)

Menetelmä	Periaate	Selektiivisyys
-----------	----------	----------------

Fotoionisaatiodetektori (PID)	Tutkittavat komponentit ionisoidaan UV-valolla, jolloin ne tuottavat sähköisen signaalin, joka on verrannollinen niiden pitoisuuteen.	Komponentit, joiden ionisaatioenergia on $\leq 10,6$ eV, voidaan havaita, mutta niitä ei voi erotella toisistaan
Adsorptioputket	Värimuutoksen intensiteetti on verrannollinen tutkittavan kaasun pitoisuuteen.	Jokaiselle tutkittavalle komponentille on valittava sille sopiva putki. Lisäksi muut komponentit voivat aiheuttaa ns. "väärä" havaintoja.
Metallioksidisensori	Tutkittava komponentti adsorboituu sensorin pinnalle muuttaen sen sähköistä resistanssia pitoisuuden funktiona.	Jokaiselle tutkittavalle komponentille on valittava sille soveltuva metallioksidisensori.
Sähkökemiallinen sensori	Tutkittavan komponentin hapetus-pelkistysreaktiot kennossa tuottavat niiden pitoisuuteen verrannollisen sähköisen signaalin.	Jokaiselle tutkittavalle komponentille on valittava sille soveltuva sähkökemiallinen sensori.
IR-kenno	Tutkittavan komponentin pitoisuus on verrannollinen IR-valon absorboitumiseen tietyllä aallonpituusalueella.	Useita erilaisia kennoja saatavilla eri yhdisteille.
FTIR	Detektointi perustuu komponenttien IR-säteilyn absorptioon kullekin kaasulle spesifisellä aallonpituusalueella.	Komponenteille voidaan tehdä sekä kvantitatiivinen että kvalitatiivinen analyysi.
Ioniliikkuvuus spektrometri (IMS)	Tutkittavat komponenttien analysointi perustuu niiden kulkeutumisaikaan erotteluputkessa detektorille, jossa ne aiheuttavat niiden pitoisuuteen verrannollisen sähköisen signaalin.	Yhdisteet erotellaan toisistaan ennen kvalitatiivista analyysiä, mutta häiritsevät reaktiot voivat aiheuttaa virheellisiä tuloksia.
Termodesorptio-kaasukromatografia (TD-GC)	Tutkittavat komponentit kerätään adsorbenttiin, minkä jälkeen ne desorboidaan siitä lämmön avulla ja johdetaan kaasukromatografiin. Komponenttien erottelu tapahtuu GC:ssä ja detektointi soveltuvalla tekniikalla (esim. FID, MS).	Retentioaikoja hyödyntämällä saadaan tehtyä komponenttien kvantitatiivinen että kvalitatiivinen analyysi. Menetelmä ei sovellu epästabiileille yhdisteille, kuten esim. formaldehydi.
Termodesorptio-	Pitoisuuden määrittäminen ja	Korkea selektiivisyys sekä



kaasukromatografi-massaspektrometri (TD-GC-MS)	komponenttien erittely kuten yllä. Lisäksi identifiointi MS-tekniikan avulla.	tarkka pitoisuuden määrittäminen mahdollista. Menetelmä ei sovellu epästabiileille yhdisteille, kuten esim. formaldehydi.
SIFT-MS	Reagenssi-ionit tuotetaan ionilähteessä ja ne kuljetetaan virtausputkeen ja kohti analyyttejä. Syntyneet tuoteionit kulkevat erotusputkea pitkin kohti massaspektrometriä. Kvantitatiivinen ja kvalitatiivinen tieto saadaan määritettyä käyttämällä hyväksi erotusputken nopeuksia sekä massaspektrometristä identifiointia.	Hyvä selektiivisyys, edellyttäen, että häiritsevät reaktiot eivät johda signaaliin pienenemiseen.

Menetelmät eroavat toisistaan sekä hinnaltaan että tekniikoiltaan suuresti. Esimerkiksi analysiiputkien käyttö on suhteellisen helppoa, sillä ne ovat kooltaan pieniä eivätkä vaadi suuria järjestelyitä näytteenoton suhteen. Toisaalta, niiden antamiin tuloksiin vaikuttavat useat tekijät, joten mittaustulosten luotettavuus on kyseenalainen. Vastaavasti massaspektrometrisillä menetelmillä saavutetaan alhaisemmat määrittämissrajat ja niiden selektiivisyys eri komponenteille on hyvä, mutta kyseiset menetelmät ovat kooltaan suuria ja niiden hinta on korkea.

Yhteenvetona voidaan todeta, että tällä hetkellä ei ole olemassa valmista, kaupallista laitetta, jolla pystyttäisiin luotettavasti mittaamaan kaikkia mahdollisia konteissa esiintyviä kaasuja ja niiden eri pitoisuuksia. Tämän vuoksi mittaamiseen joudutaan käyttämään rinnakkain useita eri menetelmiä, joilla kaasutusaineiden tunnistamista ja pitoisuuden määrittämistä tehdään.

## Lähdeviitteet

---

<http://www.bedfont.com/>

<http://www.citytech.com/index.html>

<http://www.environics.fi/>

<http://www.fumiscope.com/index.html>

<http://www.indsci.com/company/>

<http://www.ionicon.com/information/technology/ptr-ms>

<http://www.iut-berlin.info/index.php?id=185&L=1>

<http://raeyco.com/product/syft-voice-200-mass-spectrometer/>

<http://www.spectrosinstruments.com/>

<http://www.syft.com/>

Baur, X., International Workshop 2011: "How to handle import containers safely", Int Marit Health, 2012; 63, 3: 140–147

Code of Practice for Packing of Cargo Transport Units (CTU Code), January 2014, 127 s.

DAFF methyl bromide fumigation standard, Australian Government, Department of Agriculture, version 2.1, 2013, 58 s.

Dräger-Tubes & CMS-Handbook, 16<sup>th</sup> edition. Lübeck. Dräger Safety AG & Co. 2011.

Gas measurement of containers, Work instructions, formad draft, Euro Controle Route, 2005, 11 s.

Guide to Fumigation under Gas-Proof Sheets, Food and Agriculture Organisation of the United Nations, FAO, 2005, 176 s.

Hazard surveillance: Residual chemicals in shipping containers, Safe work Australia, 2012, 101 s.

Kanerva, H., 2010, Kaupallisten mobiiliteknikoiden soveltuvuudesta joidenkin myrkyllisten kaasutusaineiden ja VOC- yhdisteiden analysointiin rahtikonteista, Pro Gradu-tutkielma, Orgaanisen kemian laboratorio, Kemian laitos, Helsingin yliopisto, 31.5.2010, 79 s. + 8 liitettä

New partnership aims to reduce emissions of methyl bromide for quarantine use, Food and Agriculture Organisation of the United Nations, FAO News Article, 2012

Pitkänen, M.; Kajolinna, T.; Wemberg, A. 2015. Kuljetuskonttien sisältämien kaasumaisten aineiden aineominaisuudet ja esiintyminen. 30 s. VTT-R-03144-15. Espoo: VTT.

Recommendations on the safe use of pesticides in ships applicable to the fumigation of cargo transport units, IMO-dokumentti, MSC.1/Circ.1265, June 2008, 12 s.

Report on the outcomes of the fumigant risk study, New Zealand Customs Services, 2012, 15 s.

Revised recommendations on the safe use of pesticides in ships applicable to the fumigation of cargo transport units, IMO-dokumentti, MSC.1/Circ.1361, May 2010, 13 s.

Safe and Sound –or hidden dangers!, Work in environments with risks of dangerous gases or oxygen deficiency, Swedish Transport Worker's Union, TYA, Sweden, 2008, 12 s.

Testing and Ventilation of Marine Containers, Canada Border Services Agency, webpage, updated 31.1.2014

Transport and Water Management Inspectorate, Inspectie Verkeer en Waterstaat, Freight Transport Inspectorate, Netherlands, By Gérard Schipper, Senior Advisor project leader Power point-esitys, Riika 2006

Treatment Manual, United States Department of Agriculture, 07/2014, 912 s.

Unseen dangers in freight containers, Wijdeveld,E., ICHCA International Safety Briefing Pamphlet #20, 2010, 21 s.

Widdowson, C. 2012. Chemicals in containers – problems and risks. Port Technology International 56:46–48.