



Kokonaistervapitoisuuden määrittäminen

Yksityiskohtaisen tervakoostumuksen sijasta tuotekaasun kokonaistervapitoisuus voidaan määrittää naftaleeniekvivalenttina liekki-ionisaatio-detektorilla (FID) varustetulla kaasukromatografilla (GC).

Näytteiden säilytys

Näytteet tulee säilyttää hyvin suljetuissa astioissa valolta suojattuna alle 5 °C lämpötilassa. Näytteet tulee analysoida viimeistään kuukauden sisällä näytteenotosta.

Kaasukromatografia-analyysi

GC-FID:llä terva-aineiden kokonaismäärä määritetään naftaleeniksi laskettuna. Ulkoisena standardina käytetään 1,2-difenylibentseeniä (o-terfenyyli). Analyysiin otetaan mukaan kaikki tervan komponentit, joiden retentioaika on alifaattisten hiilivetyjen n-heptaani ja n-triakontaani välissä.

Ennen varsinaisten tervanäytteiden analysointia n-heptaanin ja n-triakontaanin retentioajat määritetään 10 mg/ml näytteistä.

Jos tervanäyte sisältää merkittäviä määriä happea sisältäviä yhdisteitä, esimerkiksi fenoleja ja fenolisia yhdisteitä, on saatu mittaustulos liian pieni.

Mittaustuloksen epävarmuutta lisää myös se, että FID detektorin vaste riippuu aina analysoidavasta aineesta ja tässä analyysimenetelmässä ei tunneta yksittäisiä tervan komponentteja eikä niiden vastetta FID detektorilla.

Kaasukromatografianäytteen valmistus

Terva-analyysinäyte sekoitetaan hyvin ennen kaasukromatografianäytteen ottamista.

Jos analyysissä käytetään sisäistä standardia, niin kaikkiin GC- näytteisiin lisätään sama määrä, esimerkiksi 12,5 mg/ml, sisäistä standardia 1,2-difenylibentseeniä.

Kalibrointi

GC-FID voidaan kalibroida joko ilman sisäistä standardia tai käyttämällä sisäisen standardia.

Kalibrointi ilman sisäistä standardia

Jos GC-FID menetelmä kalibroidaan ilman sisäistä standardia, niin kalibrointisuora valmistetaan naftaleenista laimentamalla 0,10 mg/ml sisältävästä naftaleenin laimennusstandardista vähintään 5 kalibrointi-standardia.

Pienimmän standardin pitoisuus valitaan määrittämissä läheisyydestä ja suurin valitaan näytteiden arvioiden pitoisuuden perusteella.

Kalibrointisuora määritetään lineaariregressiona pienimmän neliösumman menetelmällä.

$$A_{naf} = K \cdot m_{naf} + B$$

$$A_{naf} = K \cdot m_{naf} + B$$

missä

A_{naf} = naftaleenin piikin mitattu pinta-ala

m_{naf} = naftaleenin massa kalibroitiliuoksessa (μg)

K = kalibrintisuoran kulmakerroin

B = kalibrintisuoran vakiotermi

Kalibrintisuoran korrelaatiokertoimen neliö tulisi olla parempi kuin 0,995 ($R^2 \geq 0,995$).

Kalibrointi sisäinen standardin avulla

Sisäisen standardin käyttö parantaa huomattavasti analyysimenetelmän toistettavuutta.

Sisäisen standardin menetelmässä naftaleenin kalibrintistandardeihin lisätään sisäisenä standardina 1,2-difenyylibenseeniä (o-terfenyyli) siten, että sen pitoisuus on sama kaikissa standardeissa ja näytteissä esimerkiksi 12,5 mg/ml.

Kalibrointi on siten voimassa vain, jos sisäistä standardia on lisätty täsmälleen sama tilavuus (esim. 250 μL) analysoitaviin näytteisiin ja jos GC-FID analyysissä käytetään koko ajan samaa injektio-tilavuutta (esim. 500 μL). Jos sisäisen standardin pitoisuus ei ole sama kalibroinnissa ja näytteissä, tulee käyttää korjauskerrointa.

Kalibrintisuora laaditaan kuten edellä käyttäen naftaleenin ja sisäisen standardin analyysipiikkien pinta-alojen ja massojen suhteita.

$$\left(\frac{A_{naf}}{A_{istd}} \right) = K \cdot \left(\frac{m_{naf}}{m_{istd}} \right) + B$$

$$\left(\frac{A_{naf}}{A_{istd}} \right) = K \cdot \left(\frac{m_{naf}}{m_{istd}} \right) + B$$

missä

A_{naf} = naftaleenin piikin mitattu pinta-ala

A_{istd} = sisäisen standardin (o-terfenyyli) piikin mitattu pinta-ala

m_{naf} = naftaleenin massa (μg) kalibrointi-liuoksessa

m_{istd} = sisäisen standardin (o-terfenyyli) massa kalibrointi-liuoksessa (μg)

K = kalibrintisuoran kulmakerroin

B = kalibrintisuoran vakiotermi

Kalibrintisuoran korrelaatiokertoimen neliö tulisi olla parempi kuin 0,995 ($R^2 \geq 0,995$).

Kokonaistervapitoisuuden laskeminen

Kalibrointi ilman sisäistä standardia

Jos sisästä standardia ei ole käytetty, niin naftaleeniekvivalentti voidaan laskea kaavasta

$$m_{TOT} = \frac{(A_{TOT} - B)}{K}$$

missä

m_{TOT} = heptaanin ja triakontaaniin retentioaikojen välissä eluoituneiden yhdisteiden kokonaismassa naftaleeniksi laskettuna (μg)

A_{TOT} = Heptaanin ja triakontaaniin retentioaikojen välissä eluoituneiden yhdisteiden piikkien yhteenlaskettu pinta-ala (kokonaispinta-ala)

K = kalibrintisuoran kulmakerroin

B = kalibrintisuoran vakiotermi

Kalibrointi sisäinen standardin avulla

Jos GC-FID analyysissä käytetään sisäistä standardia, niin naftaleeni-ekvivalentti, voidaan laskea kaavasta

$$m_{TOT} = \left(\frac{m_{istd}}{K} \right) \cdot \left\{ \left(\frac{A_{TOT}}{A_{istd}} \right) - B \right\}$$

missä

m_{TOT} = heptaanin ja triakontaaniin retentioaikojen välissä eluoituneiden yhdisteiden kokonaismassa naftaleeniksi laskettuna (μg)

A_{TOT} = heptaanin ja triakontaaniin retentioaikojen välissä eluoituneiden yhdisteiden piikkien yhteenlaskettu pinta-ala (kokonaispinta-ala)

A_{istd} = sisäisen standardin (o-terfenyyli) piikin mitattu pinta-ala

m_{istd} = sisäisen standardin (o-terfenyyli) massa kalibrointi-liuoksessa (μg)

K = kalibrointisuoran kulmakerroin

B = kalibrointisuoran vakiotermin

Tuotekaasun tervapitoisuus naftaleeniksi laskettuna

Tuotekaasun tervapitoisuus ilmoitetaan mikrogrammoina normikuutiometrissä (normiolosuhteet: 1,01325 bar ja 273,15 K)

Näytteen kokonaistervapitoisuus tuotekaasunäytteessä voidaan laskea, kun tunnetaan tuotekaasun näytteenottotilavuus normaalitilassa.

$$C_{TOT} = \frac{m_{TOT}}{V_{NTP}}$$

$$C_{TOT} = \frac{m_{TOT}}{V_{NTP}}$$

missä

C_{TOT} = tervapitoisuus tuotekaasussa mikrogrammoina naftaleenia normikuutiometrissä (μg naftaleenia / m^3)

m_{TOT} = Heptaanin ja triakontaaniin retentioaikojen välissä eluoituneiden yhdisteiden kokonaismassa naftaleeniksi laskettuna (μg)

V_{NTP} = tuotekaasun näytteenottotilavuus perustilassa (1,01325 bar ja 273,15 K)

Perustilassa olevan tuotekaasun näytteenottotilavuus (V_{NTP}) voidaan laskea, kun tunnetaan näytteenottoaika, näytteen virtausnopeus sekä lämpötila ja paine.

$$V_{NTP} = V_A \cdot \left(\frac{p_A}{p_{ref}} \right) \cdot \left(\frac{T_{ref}}{273,15 - t_A} \right)$$

missä

V_{NTP} = tuotekaasun näytteenottotilavuus perustilassa (1,01325 bar ja 273,15 K) normikuutiometreinä

V_A = mitattu näytteenottotilavuus mittauslämpötilassa ja paineessa (m^3)

p_A = tuotekaasun paine tervanäytteen keräyksen aikana

t_A = lämpötila tervanäytteen keräyksen aikana ($^{\circ}\text{C}$)

p_{ref} = paine perustilassa (1,01325 bar)

T_{ref} = lämpötila perustilassa (273,15 K)

Mitattu näytteenottotilavuus (V_A) saadaan, kun tunnetaan näytteenottoaika ja tervanäytteen virtausnopeus absorptiokeräimen läpi näytteenottohetkellä.

$$V_A = \frac{Q_A \cdot t_{time}}{10^6}$$

$$V_A = \frac{Q_A \cdot t_{time}}{10^6}$$

missä

V_A = näytetilavuus mitatussa lämpötilassa ja paineessa tervanäytteen keräyksen aikana, m³

t_{time} = näytteenottoaika, min

Q_A = keskimääräinen virtausnopeus ml/min

Lähteet

de Sousa 2001. de Sousa, Luiz, Carlos, Reichenbach, *Gasification of Wood, Urban Wastewood (Altholz) and other Wastes in a Fluidised Bed Reactor*. Dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zürich for the degree of Doctor of the Technical Sciences. Zürich June 2001. Chapter 4 Tar sampling and analysis methods pp. 85-118.

Technical Report 2005. Good J., Ventress L., Knoef H., Zielke U., Lyck Hansen P., van de Kamp W., de Wild P., Coda B., van Paasen S., Kiel J., Sjöström K., Liliedahl T., Unger Ch., Neef J., Suomalainen M. ja Simell P., Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases. Technical report CEN BT/TF 143 Organic contaminants ("tar") in biomass producer gases. July 2005

Neef J.P.A. 2005. Rationale for setup of impinges train as used in the Technical Specification of Sampling and Analysis of Tar and Particles in the Product Gases of Biomass Gasification. Technical background document CEN BT/TF 143 Organic contaminants ("tar") in biomass producer gases.

GC-ANALYYSIOLOSUHTEET

Reagenssit

Isopropanoli [67-63-0]

n-heptaani [142-82-5], CH₃(CH₂)₅CH₃, (alifaattinen hiilivety) kiehumispiste 98 °C

naftaleeni [91-20-3], C₁₀H₈, kiehumispiste 218°C

n-Triacontane [638-68-6], C₂₀H₆₂, CH₃(CH₂)₂₈CH₃ (alifaattinen hiilivety), kiehumispiste 450 °C

o-Terfenyyli [84-15-1], C₁₈H₁₄, 1,2-difenyylibentseeni, o-difenyylibentseeni

Varastoliuokset

Varastoliuokset valmistetaan liuottamalla varmennettu vertailumateriaali (certified reference material, CRM) sopivaan liuottimeen. Vertailuliuokset tulee säilyttää valolta suojattuna noin +4 °C lämpötilassa.

Laimennusstandardit

Laimennetut standardiliuokset valmistetaan varastoliuoksista laimentamalla isopropanolilla pitoisuuteen 0,10 mg/ml.

Kalibrointistandardit

Kalibrointistandardit (vähintään 5 pitoisuutta) valmistetaan laimentamalla isopropanolilla 0,10 mg/ml liuoksista. Työstandardit säilyvät käyttökelpoisina korkeintaan yhden viikon ajan.

Kaasukromatografia

Analyyssissä käytetään kapillaarikaasukromatografia, joka on varustettu liekki-ionisaatiotektoriilla (GC-FID). Kapillaarikolonne, sisähalkaisija 0,25 – 0,32 mm, pituus 30 m – 60 m, stationäärifaasi polydifenyyli-dimetyylisiloksaani (5% difenyyli/95% dimetyylisiloksaani).

Ajo-olosuhteet

Lämpötilaohjelma: 50 °C (5 min), lämpötilan nosto 325 °C:een nopeudella 8 °C/min, 325 °C (5 min)

Näytteen injektointi: injektio tilavuus 1 – 2 ml, injektorin lämpötila 275 °C, näytteenjakaja 1:75

Detektori: FID lämpötila 300 °C

Kantokaasu: Helium, 20 – 40 cm/s



Kari Pieniniemi
Kari.Pieniniemi@cou.fi