

Markus Martinmäki

Oksygenaattien analysointi ja menetelmän kehittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Laboratorioanalyttikko (AMK)
Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö
31.5.2017

Tekijä Otsikko	Markus Martinmäki Oksygenaattien analysointi ja menetelmän kehittäminen
Sivumäärä Aika	48 sivua + 2 liitettä 31.5.2017
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan ko
Ohjaajat	Laboratoriomestari Petri Orrainen Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyö suoritettiin petrokemian laboratoriossa yrityksessä nimeltä Borealis Polymers Oy. Laboratoriossa analysoidaan aikataulunäytteitä, sekä valmiita vienti- ja tuontituotteita.</p> <p>Oksygenaatteja analysoidaan petrokemian laadunvalvontalaboratoriossa päivittäisistä petrokemiallisen prosessin eri vaiheista tulevista kaasumaisista näytteistä kuten propeenista, eteenistä ja butaanista. Oksygenaatteja analysoidaan sen vuoksi, että ne voivat toimia prosessin vaiheista riippumatta petrokemian tuotannossa epäpuhtauksina tai muodostaa niitä. Lisäksi muoviteollisuuteen raaka-ainekaasun mukana kulkiessaan oksygenaatit toimivat katalyyttimyrrkkyinä.</p> <p>Työssä tarkoituksena oli laajentaa petrokemian tuotannon toiveesta jo käytössä ollutta oksygenaattimenetelmää viidestä analysoitavasta oksygenaatista kahteentoista analysoitavaan oksygenaattiin kaupallisen standardin avulla.</p> <p>Lisäksi tutkittiin metyyli-tertääributyyleetterin analysointia suoraan naftanäytteestä ilman näytteenkäsittelyä. Tähän liittyen tutkittiin MTBE:n erottumista monimutkaisesta naftamatriisista oksygenaattimenetelmässä käytettyjen ajoparametrien mukaisesti. Tärkeässä osassa oli MTBE:n erottumisen parantaminen kolonnien vaihtelulla, lämpötilaohjelman optimoinnilla ja ajoparametrejä vaihtelemalla. Mahdollisuuksien mukaan tavoitteeksi asetettiin MTBE:n analyysimenetelmän yhdistäminen laajennettuun oksygenaattimenetelmään.</p> <p>Oksygenaattimenetelmä onnistuttiin laajentamaan kaupallisen standardin avulla, ja pääpaino oli yhdisteiden kvalitatiivisessa tunnistuksessa malliaineiden avulla.</p> <p>MTBE:n analyysimenetelmää naftasta ei saatu toimimaan, eikä menetelmästä saatu luotettavaa esimerkiksi kolonnin nestesyötön kestävyuden suhteen. MTBE:tä ei saatu erottumaan tarpeeksi hyvin monimutkaisesta naftamatriisista. Löydettiin kuitenkin tulevaisuuden varalle mahdollisia ratkaisuja. Esimerkiksi yhdistelmäkaasukromatografiaa hyödyntäen MTBE voidaan saada naftanäytteestä erottumaan ja analysoitua.</p>	
Avainsanat	Oksygenaatit, MTBE, GC

Author(s) Title	Markus Martinmäki Analysis of Oxygenates and Method Development
Number of Pages Date	48 pages + 2 appendices 31 May 2017
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Petri Orrainen, Laboratory Technician Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>The study was carried out at the Petrochemical Laboratory of a company called Borealis Polymers Oy. The laboratory analyzes timetable samples, as well as ready-made export and import products.</p> <p>Oxygenates are analyzed in the Petrochemical Quality Control Laboratory for daily gaseous samples such as propylene, ethylene and butane coming from various stages of the petrochemical process. Oxygenates are analyzed because they can act as pollutants or form them in petrochemical process, regardless of the process. In addition, if oxygenates are carried in raw material gas to plastics industry, the oxygenates act as catalyst poisons.</p> <p>The purpose of the study was to extend, because of productions' wishes, the oxygenate method already in use in petrochemical laboratory from five analyzed oxygenates to twelve analytical oxygenates, using a commercial standard.</p> <p>In addition, analysis of methyl tertiary butyl ether directly from a naphtha sample without sample processing was under research. In this context, the separation of MTBE from complex naphtha derivatives was investigated according to the driving parameters used in the oxygenate method. An important part was to improve MTBE separation by varying columns, temperature program optimization, and variation in driving parameters. As far as possible, the aim was to combine the analytical method of MTBE from naphtha with the expanded oxygenates analysis method.</p> <p>The oxygenate analysis method was successfully expanded with the commercial standard and the emphasis was on the qualitative identification of compounds by means of template compounds.</p> <p>The MTBE analytical method of naphtha was not operable and the method was not reliable, for example as regards the stability of the column using liquid injection. MTBE could not be separated from the highly complex naphtha matrix. However, potential solutions were found for the future. For example, using recombinant gas chromatography, MTBE can be obtained and analyzed from the naphtha sample.</p>	
Keywords	Oxygenates, MTBE, GC

Sisällys.

Lyhenteet

1	Johdanto	4
1.1	Työn tausta	4
1.2	Oksygenaatit ja asetonitrili	5
1.3	Analyysimenetelmät ja työn tavoite	5
2	Analysoitavat yhdisteet	6
2.1	Eetterit	6
2.1.1	Metyylitertiääributyylieetteri	6
2.1.2	Etyylitertiääributyylieetteri	6
2.1.3	Dimetyylieetteri	7
2.1.4	Dietyylieetteri	7
2.1.5	Tertiääriamyylimetyylieetteri ja -etyylieetteri	8
2.2	Alkoholit	8
2.2.1	Metanoli	8
2.2.2	Etanoli	9
2.2.3	Propanoli	9
2.2.4	Tertiääributyylialkoholi	9
2.3	Asetoni	10
2.4	Asetonitrili	10
3	Kaasukromatografia	11
4	Kaasukromatografinen laitteisto	12
4.1	Injektori	12
4.2	Kolonne	13
4.2.1	Kolonniputki	13
4.2.2	Stationääri faasi	14
4.3	Kolonniuuni	14
4.4	Detektori	14
4.5	Deans switch-tekniikka	15
5	Kaasukromatografiset parametrit ja vaikutus erottumiseen	16

5.1	Kolonne	16
5.1.1	Stationäärifaasi	17
5.1.2	Sisähalkaisija	18
5.2	Injektiomenetelmät	18
5.2.1	Jakoinjektio	18
5.2.2	Suorainjektio	18
5.2.3	Suoraan kolonniin injektio	19
5.3	Kantajakaasu	19
5.4	Lämpötila	20
5.4.1	Injektorin lämpötila	20
5.4.2	Kolonniuunin lämpötila	20
5.4.3	Detektorin lämpötila	20
6	Työn materiaalit	21
6.1	Standardikaasu	21
6.2	Agilent 6890+ -kaasukromatografi ja bagsampler	21
7	Oksygenaattimenetelmän laajennus ja työn suoritus	23
7.1	Standardikaasun käyttöönotto	23
7.1.1	Yhdisteiden kvalitatiivinen tunnistus malliaineiden avulla	24
7.1.2	Yhdisteiden kvalitatiivinen tunnistus tieteellisin perustein	29
7.1.3	Korjauskertoimien laskenta ja tarkkuuden määrittäminen	31
7.2	MTBE:n analysointi suoraan naftasta	32
7.2.1	Nestesytön kokeilu	32
7.2.2	Lowox + Lowox	39
8	Päätelmät ja pohdinta	44
8.1	Oksygenaattimenetelmän laajennus	44
8.2	MTBE:n analysointi naftasta nestesyöttönä	45
	Lähteet	47
	Liitteet	
Liite 1.	Katalyyttimyrkyt	
Liite 2.	BOC-2639277 standardikortti	

Lyhenteet

ACN	Asetonitrilli
DEE	Dietyylieetteri
ETBE	Etyylitertiääributyylieetteri
FID	Flame Ionisation Detector
GC	Kaasukromatografi
PCM	Pneumatic control module
PLOT	Porous layer open tube
MTBE	Metyylitertiääributyylieetteri
SCOT	Support coated open tube
TBA	Tertiääributyylialkoholi
TAAE	Tertiääriamylimetyylieetteri
TAME	Tertiääriamylimetyylieetteri

1 Johdanto

Opinnäytetyö suoritettiin yrityksessä Borealis Polymers Oy, joka suurena kansainvälisenä yrityksenä valmistaa polyolefiineja ja peruskemikaaleja kuten fenolia ja asetonia. Borealoksen pääkonttori sijaitsee Wienissä Itävallassa, mutta sillä on toimintaa yli 120 maassa. [1.]

Porvoon Kilpilahden alueella sijaitsee Suomen suurin öljyjalostuksen ja kemianteollisuuden keskus, sisältäen Neste Oilin, sekä Borealoksen muovi- ja petrokemiantehtaat. Borealoksen petrokemianlaitos on sijoittunut Neste Oilin öljyjalostuksen ja muovitehtaiden tuotannon väliin tehden yhteistyötä. Petrokemian prosessissa jalostetaan muoviteollisuuden raaka-aineita ja valmistetaan peruskemikaaleja olefiini- ja aromaattituotannoissa. [1.]

1.1 Työn tausta

Petrokemian laboratorio on erikoistunut tuotantoprosessin laadunvalvontaan analysoimalla prosessin eri vaiheista otettuja kaasumaisia, nestemäisiä ja kiinteitä aikataulunäytteitä. Myös tuonti- ja vientituotteiden analysoinnilla on suuri merkitys. Laboratoriossa suoritetaan kehitystyötä työntekijöiden toimesta jatkuvasti.

Olefiini- ja aromaattituotannoissa pyritään välttämään oksygenaatteja, sillä ne toimivat katalyyttimyrkkyinä muovituotannossa. Tuotannon toiveesta opinnäytetyön aiheeksi valittiin oksygenaattimenetelmän kehittäminen ja laajentaminen. [1.]

1.2 Oksygenaatit ja asetonitriili

Oksygenaatti on yleisnimitys yhdisteille, jotka sisältävät happea. Termi usein yhdistetään polttoaineisiin, joihin oksygenaatteja lisätään korottamaan oktaanilukua. [2.]

Oksygenaatit käyttäytyvät muoviteollisuudessa katalyyttimyrkkyinä hidastaen tai jopa pysäyttäen katalyytin toiminnan. Petrokemian laboratoriossa oksygenaattimenetelmällä analysoidut yhdisteet joko suoraan toimivat katalyyttimyrkkyinä muoviteollisuudessa tai muodostavat prosessissa yhdisteitä, joilla on katalyyttimyrkkyille tyypillisiä ominaisuuksia. Näitä prosessissa muodostuvia yhdisteitä ovat mm. hiilimonoksidi- ja dioksidi.

Myös asetonitriilin tiedetään olevan katalyyttimyrkky muoviteollisuudessa, minkä vuoksi sen analysointi petrokemian laboratoriossa on tärkeää. Liitteessä 1 on esitelty yleisiä petrokemian prosessin katalyyttimyrkkyjä.

1.3 Analyysimenetelmät ja työn tavoite

Metanoli-, propanoli-, asetoni- ja asetonitriilipitoisuuksia analysoidaan petrokemian laboratoriossa ppm-tasolla kahdella kaasukromatografilla kaasumaisista butaani-, propaani-, propeeni-, butadieeni- ja eteeninäytteistä. Opinnäytetyön tavoitteena oli laajentaa analyysimenetelmää neljästä analysoidusta yhdisteestä kahteentoista analysoitavaan yhdisteeseen kaupallisen standardin avulla.

Oksygenaateista metyyli-tertääributyylieetteriä eli MTBE:tä analysoidaan laboratoriossa lisäksi naftasta, joka on nestemäinen useita eri hiilivety-yhdisteitä sisältävä seos. Kyseistä menetelmää ei pidetä kovin luotettavana sen näytteenkäsittelyn vakioinnin haasteellisuuden ja analyysin pituuden vuoksi. Menetelmää on pyritty kehittämään laboratoriossa Tomi Honkasen opinnäytetyön yhteydessä. [3.]

Lähdettiin tutkimaan, olisiko mahdollista yhdistää laboratoriossa aiemmin käytettyä menetelmää MTBE:n analyysiin naftasta laajennettuun oksygenaattianalyysimenetelmään. Tähän liittyen tuli selvittää oksygenaattimenetelmän soveltuvuutta nestemäisille näytteille ja monimutkaisen matriisin omaavalle naftalle.

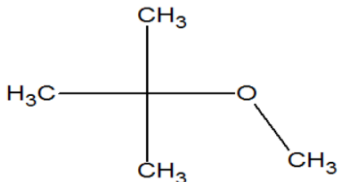
2 Analysoitavat yhdisteet

2.1 Eetterit

2.1.1 Metyyli-tertääributyylieetteri

Metyyli-tertääributyylieetteri (MTBE) on eniten valmistettu oksygenaatti maailmassa, ja sitä käytetään bensiinin lisäaineena parantamaan sen puhtaampaa palamista ja korottamaan oktaanilukua aiemmin käytettyjen haitallisten lyijy-yhdisteiden sijaan. Sitä valmistetaan metanolin reagoidessa isobutyleenin kanssa.

Taulukko 1. MTBE:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

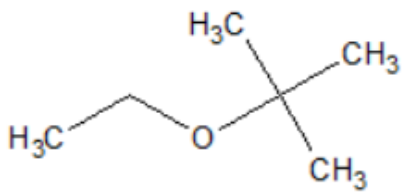
Lyhenne	MTBE	
Molekyylikaava	C ₅ H ₈ O	
Moolimassa	88,2 g/mol	
Liukoisuus veteen	42 g/l	
Kiehumispiste	55 °C	
Tiheys	0,7404 g/cm ³	

MTBE on ympäristölle haitallinen yhdiste, sillä se pilaa juomaveden maun jo hyvin alhaisissa pitoisuuksissa levitessään pohjavesiin. [2; 4.]

2.1.2 Etyyli-tertääributyylieetteri

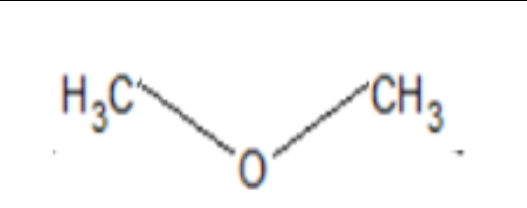
Etyyli-tertääributyylieetteri (ETBE) on hyvä vaihtoehto MTBE:lle teollisuudessa sen samankaltaisten kemiallisten ominaisuuksien vuoksi. ETBE:n valmistusta ja käyttöä kuitenkin rajoittaa sen valmistuksessa käytetyn raaka-aineen etanolin hintavuus verrattuna MTBE:n valmistuksessa käytettyyn metanoliin. [5; 6.]

Taulukko 2. ETBE:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

Lyhenne	ETBE	
Molekyylikaava	C ₆ H ₁₄ O	
Moolimassa	102,2 g/mol	
Liukoisuus veteen	12 g/l	
Kiehumispiste	72 °C	
Tiheys	0,7364 g/cm ³	

2.1.3 Dimetyylieetteri

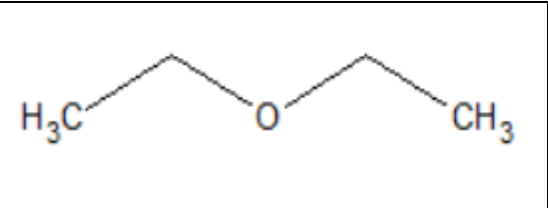
Taulukko 3. DME:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet

Lyhenne	DME	
Molekyylikaava	C_2H_6O	
Moolimassa	46,1 g/mol	
Liukoisuus veteen	24 g/l	
Kiehumispiste	-23,6 °C	
Tiheys	0,6100 g/cm ³	

2.1.4 Dietyylieetteri

Dietyylieetteri (DEE) on laboratoriossa yleisesti käytetty polaariton liuotin erityisesti neste-nesteuutossa sen rajoittuneen vesiliukoisuuden, sekä korkean haihtuvuuden vuoksi.

Taulukko 4. DEE:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

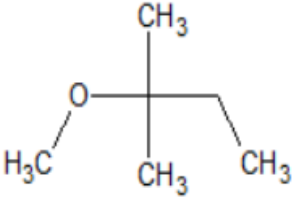
Lyhenne	DEE	
Molekyylikaava	$(C_2H_5)_2O$	
Moolimassa	74,2 g/mol	
Liukoisuus veteen	69 g/l	
Kiehumispiste	36 °C	
Tiheys	0,7134 g/cm ³	

Matala leimaduspiste mahdollistaa DEE:n käytön esimerkiksi auton moottorin käynnistysnesteinä kylmissä olosuhteissa [7].

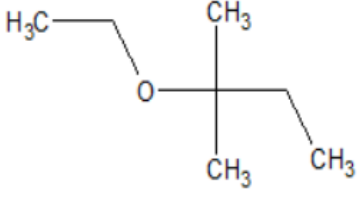
2.1.5 Tertiääriamyylimetyylieetteri ja -etyylieetteri

Tertiääriamyylimetyylieetteri (TAME) ja tertiääriamylietyylieetteri (TAE) ovat helposti haihtuvia ja herkkäliikkeisiä yhdisteitä. Niitä käytetään bensiinin lisäaineena oktaaniluvun korottajana. [2; 8.]

Taulukko 5. TAME:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

Lyhenne	TAME	
Molekyylikaava	$C_6H_{14}O$	
Moolimassa	102,2 g/mol	
Liukoisuus veteen	11 g/l	
Kiehumispiste	86 °C	
Tiheys	0,7700 g/cm ³	

Taulukko 6. TAE:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet


Lyhenne	TAE	
Molekyylikaava	$C_7H_{16}O$	
Moolimassa	116,2 g/mol	
Liukoisuus veteen	40 g/l	
Kiehumispiste	102 °C	
Tiheys	0,7000 g/cm ³	

2.2 Alkoholit

2.2.1 Metanoli


Metanoli on yksinkertaisin alkoholi, ja sitä käytetään teollisuudessa liuottimena ja lähtöaineena useiden kemikaalien valmistuksessa [9]. Metanoli on muoviteollisuudessa tehokas katalyyttimyrkky muiden alkoholien tavoin.

Taulukko 7. Metanolin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

Lyhenne	Metanoli	
Molekyylikaava	CH_3OH	
Moolimassa	32,0 g/mol	
Liukoisuus veteen	liukenee täysin	
Kiehumispiste	65 °C	
Tiheys	0,7869 g/cm ³	

2.2.2 Etanoli

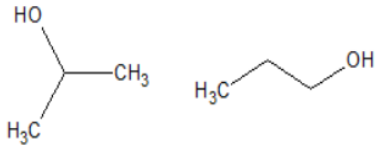
Taulukko 8. Etanolin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

Lyhenne	Etanoli	
Molekyylikaava	C_2H_6OH	
Moolimassa	46,1 g/mol	
Liukoisuus veteen	liukenee täysin	
Kiehumispiste	78 °C	
Tiheys	0,7894 g/cm ³	

2.2.3 Propanoli

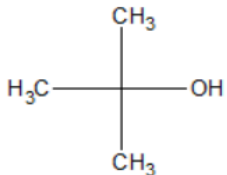
Propanolia käytetään teollisuusliuottimena ja se esiintyy kahtena isomeerinä. [10.]

Taulukko 9. Propanolin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

Lyhenne	i+n-C ₃ OH	
Molekyylikaava	C_3H_7OH	
Moolimassa	60,1 g/mol	
Liukoisuus veteen	liukenee täysin	
Kiehumispiste	82 °C ja 97 °C	
Tiheys	0,7860 g/cm ³ ja 0,8034 g/cm ³	

2.2.4 Tertiääributyylialkoholi

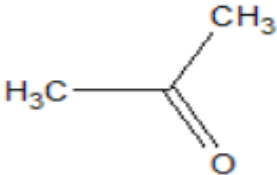
Taulukko 10. TBA:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

Lyhenne	TBA	
Molekyylikaava	$C_4H_{10}O$	
Moolimassa	74,1 g/mol	
Liukoisuus veteen	liukenee täysin	
Kiehumispiste	82 °C	
Tiheys	0,7809 g/cm ³	

2.3 Asetoni

Asetoni on yksinkertainen ketoniyhdiste ja sitä käytetään teollisuudessa ja laboratorioissa usein liuottimena. Muoviteollisuudessa se käyttäytyy katalyyttimyökkynä. [11.]


Taulukko 11. Asetonin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet

Lyhenne	Asetoni	
Molekyylikaava	C ₃ H ₆ O	
Moolimassa	58,1 g/mol	
Liukoisuus veteen	liukenee täysin	
Kiehumispiste	56°C	
Tiheys	0,7920 g/cm ³	

2.4 Asetonitrili

Asetonitriliä käytetään butadieeniprosessissa uutotislauoliuottimena, minkä vuoksi sen pitoisuutta seurataan aikataulunäytteiden muodossa. Myös ACN käyttäytyy katalyyttiä tuhoavana yhdisteenä muoviteollisuuden myöhemmissä vaiheissa.

Taulukko 12. ACN:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

Lyhenne	ACN	
Molekyylikaava	C ₂ H ₃ N	
Moolimassa	41,1 g/mol	
Liukoisuus veteen	liukenee täysin	
Kiehumispiste	82 °C	
Tiheys	0,7860 g/cm ³	

3 Kaasukromatografia

Kromatografia on yleisnimitys kemiallisille menetelmille, joilla voidaan analysoida, eristää ja puhdistaa yhdisteitä. Kromatografian tarkoituksena on erotella yhdisteiden komponentit erilleen, jolloin ne voidaan tunnistaa ja määrittää pitoisuus. Kromatografian toiminta perustuu yhdisteiden erilaiseen jakautumiseen liikkuvan ja paikallaan pysyvän faasin eli stationäärifaasin kesken. Liikkuvaa faasia kutsutaan kaasukromatografiassa sen kaasumaisen olomuodon vuoksi kantajakaasuksi. Stationäärifaasi voi olla joko nestemäinen tai kiinteä aine ja sille on edellytyksenä virtaamattomuus liikkuvan faasin mukana. [12; 13, s. 131.]

Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on kaasu ja sillä voidaan analysoida yhdisteitä, jotka höyrystyvät tai joista voidaan tehdä höyrystyvä johdos. [13, s. 180.]

Yhdisteiden erottuminen kromatografisesti perustuu kemiallisten partikkeleiden ja faasien väliseen tasapainoon. Käytännössä yhdisteiden erottuminen tapahtuu siten, että analysoitava yhdiste syötetään injektoriin, jossa näyte höyrystyy injektorin korkean lämpötilan ansiosta. Yhtenä ehtona tutkittaville näytteille onkin kestää korkeita injektorin lämpötiloja. [13, s. 167.]

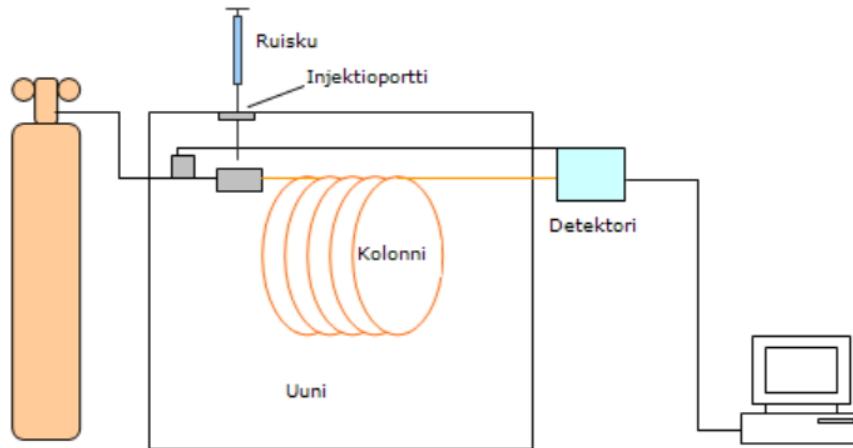
Kantajakaasu siirtää höyrystyneen näytteen kolonniin, jossa komponentit alkavat erottua toisistaan. Näytteen sisältämät yhdisteet virtaavat kolonnin läpi kantajakaasun mukana vuorovaikutuksessa stationäärifaasin kanssa. Komponentit jakaantuvat jakaantumiskokion mukaisesti paikallaan pysyvän ja liikkuvan faasin välillä, jolloin enemmän stationäärifaasin puolella olevat komponentit kulkevat hitaammin kolonnin pitkin. Yleisesti helpommin höyrystyvät yhdisteet ovat enemmän kantajakaasun puolella, jolloin ne tulevat ensimmäisinä ulos kolonnista. [13, s. 180, 167.]

Kolonnin päässä sijaitsee detektori, joka havaitsee erottuneet yhdisteet ja antaa jokaiselle oman vasteen. Detektoreista yleisin on FID, jossa erottuneet yhdisteet poltetaan vetyliekissä. Liekissä ionisoituneet yhdisteet aiheuttavat muutoksen kantokaasun sähkönjohtokyvyssä.

Detektorin mittaama signaali on suoraan verrannollinen yhdisteen pitoisuuteen ja se siirretään tietokoneelle. Signaali on kalibroitava tunnetuilla standardeilla todellisen pitoisuuden selvittämiseksi. [13, s. 167, 177.]

4 Kaasukromatografinen laitteisto

Laitteisto koostuu pääosin kantajakaasusta, injektorista, kolonniunista ja detektorista (kuva 1). Detektorissa mitatut vasteet siirtyvät tietokoneelle, joka piirtää tuloksista kromatogrammin.

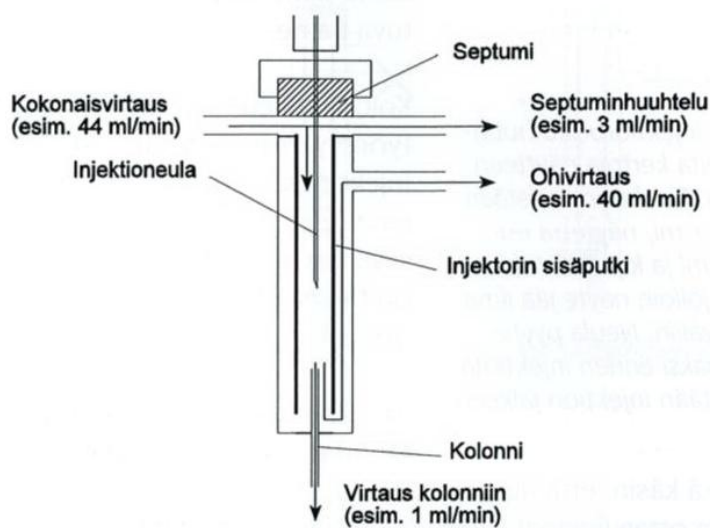


Kuva 1. Kaavakuva kaasukromatografista [14].

4.1 Injektori

Näyte injektoidaan septumin läpi injektorin sisäputkeen, jonka läpi kantajakaasu virtaa. Kantajakaasu huuhtelee septumia ja kolonniin päätyvät kaasumäärä ohivirtaa pois. Kolonniin päätyvän kaasuvirtauksen kokonaismäärä säädelään injektorin sisäisen paineen avulla. Tämä paine on sama kuin kolonnin alkupään paine.

Injektiotekniikoita on useita ja niistä yleisimmät ovat jakoinjektio, suora injektio ja kolonniin injektio. Kuvassa 2 on kuvattu injektorin rakenne, sekä jakoinjektioon liittyviä esimerkkejä kantajakaasun virtauksien suuruusluokista. [13, s. 170 – 173.]



Kuva 2. Injektorin rakenne [13, s. 171].

4.2 Kolonni

Höyrystyneiden yhdisteiden erottuminen tapahtuu kolonnissa. Kolonnit voivat olla pakattuja tai kapillaarisia. Kapillaarikolonnit ovat yleistyneet pakattuihin kolonneihin verrattuna paremman suorituskyvyn vuoksi. Käytännössä kapillaarikolonneilla tehtävien analyysien yhdisteiden erottumisen resoluutio on yleensä parempi, sekä analyysin pituus lyhempi. [15.]

Kapillaarikolonnit koostuvat perinteisesti kahdesta osasta, kolonniputkesta ja stationääri-faasista. Kapillaarikolonnien valmistus itse ei ole helppoa, joten ne täytyy ostaa kaupallisesti valmistajalta. Kapillaarikolonnien rakenne on aina pääosin sama, mutta käytettävät materiaalit vaihtelevat tarpeen mukaan. Kolonnien pituudet vaihtelevat 10 – 100 m sisähalkaisijoiden vaihdella 0.10 - 0.53 mm. [13, s. 174 – 177; 16; 17.]

4.2.1 Kolonniputki

Kolonniputki sisältää ulomman suojaavan päällysmateriaalin ja sisemmän kerroksen. Polyimidi on yleinen suojaava päällystyskerros ja se usein aiheuttaa kolonnin ruskean värityksen. Sisempi kerros on käsitelty kemiallisesti niin, jotta minimoitaisiin näytteen vaikutus suojaavan putken kanssa.

Yleisesti kapillaarikolonneissa käytettävä sisäputki on kvartsilasia. Se on seostamaton lasia, joka sisältää usein amorfista piioksidia eli silikageeliä. Kvartsilasi on hyvin inerttiä ja kestää korkeita lämpötiloja, mutta on hyvin haurasta. Kolonneja tulee tämän vuoksi käsitellä varoen. Jos käytetty lämpötila nousee kvartsilasin kestävyys korkeammaksi ja sen hauraus tuottaa ongelmia, voidaan käyttää ruostumattomasta teräksestä valmistettuja kolonniputkia. Nämäkin on käsitelty kemiallisesti usein silikageelillä inerttiyden lisäämiseksi. [16.]

4.2.2 Stationäärifaasi

Stationäärifaasi on kolonnin merkittävin osa, sillä se määrittelee kolonnin erotuskyvyn ja selektiivisyyden. Stationäärifaasi on kiinnitetty inerttiin kolonniputken sisäosaan kemiallisesti kovalenttisin sidoksin tai päällystäen.

Kemiallisesti kiinnitetty stationäärifaasi on yleinen sen korkean lämpötilakeston vuoksi, eikä se myöskään kulu niin nopeasti, jolloin sen aiheuttama tausta eli "bleed" on pienempi kuin päällystetyissä kolonneissa. [17.]

4.3 Kolonniuuni

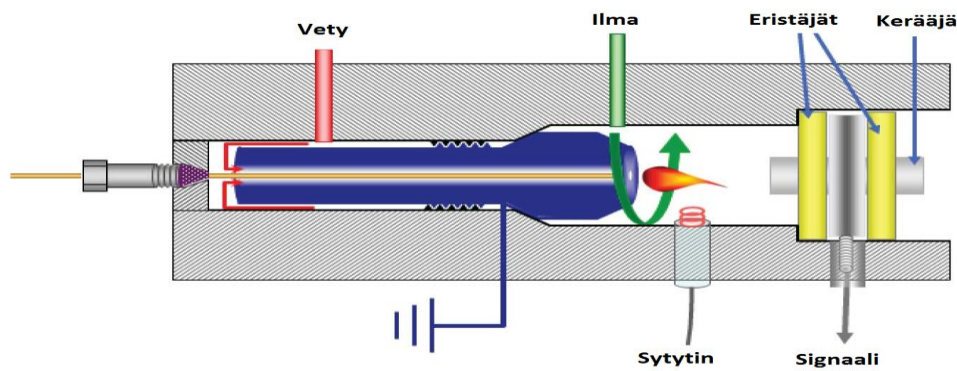
Lämpötila on yksi tärkeimmistä muuttujista liittyen yhdisteiden retentioaikoihin ja erottumiseen kolonnissa. Siksi kaasukromatografissa on kolonniuuni, jonka lämpötilaa voidaan säädellä hyvin tarkasti. [13, s. 174.]

4.4 Detektori

Detektori on vuorovaikutuksessa kolonnissa erottuneiden yhdisteiden kanssa ja mittaa tästä vuorovaikutuksesta aiheutuvaa sähkövirran muutosta. Detektorista informaatio siirtyy tietokoneelle, joka piirtää kromatogrammin näytteen syötön hetkestä. Sähkövirran vaste ilmoitetaan millivolteina ajan suhteen kromatogrammissa. Detektoreita on useita, mutta yleisin niistä on FID-detektori. [13, s. 167,177.]

FID-detektori eli liekki-ionisaatiotektori on (kuva 3) yksi yleisimmin käytetyistä detektoreista. Sen ominaisuuksiin kuuluu korkea herkkyys, lineaarisuus ja selektiivisyys hiilivedyille. FID havaitsee yhdisteet, jotka muodostavat sähköisesti varattuja ioneja palaessaan. Se on massasensitiivinen detektori, ja sen käyttö on helppoa ja halpaa.

Kolonnissa erottuneet yhdisteet poltetaan siinä ilma-vetyliekissä, jolloin ne ionisoituvat. Sähköisesti varautuneet ionit iskeytyvät kerääjään, jolloin ne aiheuttavat potentiaali-muutoksia kerääjän pinnassa. Mitä suurempi määrä ioneja vuorovaikuttaa kerääjän kanssa samaan aikaan, sitä suurempi vaste syntyy. Tämä vaste mitataan ja tieto siirretään tietokoneelle, joka piirtää kromatogrammin ajan suhteen. [13, s. 177; 18.]

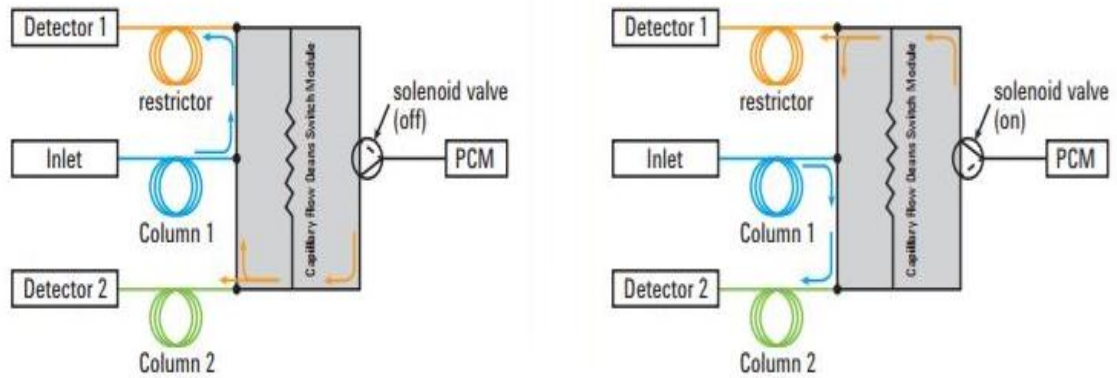


Kuva 3. FID-detektori [18].

4.5 Deans switch-tekniikka

Deans switch on kaasukromatografinen yhdistelmätekniikka, jolla on helppoa saada monimutkaisen matriisin lähekkäin retentoituvat yhdisteet erottumaan.

Perusideana on, että kaasukromatografiin asennetaan eräänlainen kytkin, joka on liitettyinä kahteen poolisuudeltaan erilaiseen kapillaarikolonnein, eristäjänkolonnein ja kahteen detektoriin. Kaasuvirtausta tarkkaillaan ja säädellään pneumaattisella kontrollimoduulilla eli PCM:llä ja. Eristäjäkolonnein estää ilmakuplien syntymistä kun kolonnin paine purkautuu pitäen painemuutokset eristettyinä. Tätä voi verrata esimerkiksi shamppanjapullon korkkiin. Kytintä ohjataan tietokonesovelluksen avulla. (Kuva 4.)



Kuva 4. Deans switch alku- ja leikkaustila. [23.]

Näyte syötetään inletin kautta ensimmäiseen kolonniin jossa yhdisteet erottuvat ja kulkeutuvat eristäjän kautta ensimmäiselle detektorille.

Kun tiedetään tietyn yhdisteen retentioaika tietyssä näytematriisissa tietyllä ajo-ohjelmalla ja -parametreilla, ohjelmoidaan kytkin kääntämään kaasuvirtaus toiseen kolonniin hieman ennen yhdisteen ulostuloa ensimmäisestä kolonnista. Tällöin haluttu yhdiste ja sen kanssa erottuvat yhdisteet kulkeutuvat varsinaiseen analyttiseen kapillaarikolonneihin. Kaasuvirtaus käännetään takaisin ensimmäiselle detektorille halutussa vaiheessa. Yhdisteet, jotka eivät normaalisti erottuisi kolonnissa, saavat rauhassa erottua kolonnissa ilman likaista näytematriisia. Deans switch-tekniikalla siis ikään kuin leikataan haluttu osa koko näytematriisista ja erotellaan erikseen. [23.]

5 Kaasukromatografiset parametrit ja vaikutus erottumiseen

5.1 Kolonni

Kolonni on tärkein kaasukromatografiseen erottumiseen vaikuttava laitteistokomponentti. Kolonnin erotuskykyyn ja toimintaan vaikuttavat stationäärifaasi, sisähalkaisijan suuruus ja kolonnin pituus.

Kolonnin pituuden kasvattaminen parantaa piikkien resoluutiota, sekä samalla pidentää analyysiaikaa. Usein piikkien resoluution parantamiseen käytetään muita keinoja kuin kolonnin pituuden kasvattamista. [17.]

5.1.1 Stationäärifaasi

Stationäärifaasin kemiallisten ominaisuuksien vaihdellessa sen toiminta muuttuu. Kaksi yhdistettä, jotka eivät erotu tietyssä stationäärifaasissa, voivat erottua eri kemialliset ominaisuudet omaavaa stationäärifaasia käytettäessä. Yhdisteen komponentit siis retentoituvat eri tavalla stationäärifaasin mukaan. [16; 17.]

Polaarisuus on yksi tärkeä stationäärifaasin toimintaan ja yhdisteen komponenttien erottumiseen vaikuttava seikka. Polaaraisuus kuvaa molekyylin elektronitiheyden jakautumista siten, että siihen on muodostunut negatiivisesti ja positiivisesti varautunut puoli.

- Polaarittomien stationäärifaasien retentiomekanismi perustuu pääosin molekyylien välisiin Van der Waalsin voimiin, joiden voimakkuus suurenee molekyylin koon kasvaessa. Yhdisteet usein erottuvat polaarittomissa kolonneissa kiehumispistejärjestyksessä, sillä kiehumispiste on suorassa yhteydessä molekyylin kokoon. Suuret yhdisteet viipyvät kolonnissa pidempään. [16; 17.]
- Polaaristen stationäärifaasien erotuskyky on erilainen verrattuna polaarittomiin. Stationäärifaasin polaarisuuden voimakkuus vaihtelee eri faasien ja kolonnien välillä. Erottumiseen vaikuttavat yhdisteiden polaaraisuus ja niiden väliset dipoli-dipolisidokset. Myös vetysidosten ja muiden molekyylien välisten vetovoimien vaikutus on läsnä. Polaarisen kolonnin retentiomekanismi riippuu näistä kaikista muuttujista, eikä noudata välttämättä kiehumispistejärjestystä. [16; 17.]

Stationäärifaasin paksuuden kasvaessa kolonnin näytemääräkapasiteetin kasvu aiheuttaa samalla korkeampaa bleedia ja piikkien levenemistä. Lisäksi yhdisteiden retentio pitenee ja operoimislämpötilana ei voida pitää kovin korkeita lämpötiloja. Paksumpi stationäärifaasi sopii hyvin helposti haihtuville yhdisteille ja kaasuille, kun taas ohut stationäärifaasi sopii pienille näytemäärille, joilla on korkea kiehumispiste. [16; 17.]

Helposti haihtuvien yhdisteiden analysointiin on kehitetty kapillaarikolonneja, joiden sisäpinnalla olevat hiukkaset kasvattavat stationäärifaasin pinta-alaa. Näistä kolonneista käytetään yleisesti lyhenteitä SCOT ja PLOT. [13, s. 176]

5.1.2 Sisähalkaisija

Kolonnin sisähalkaisija vaikuttaa kahteen asiaan: kolonnin tehokkuuteen ja kolonnin kykyyn kestää suuria näytemääriä. Kolonnin sisähalkaisijan pienentyessä tehokkuus kasvaa, jolloin piikit näkyvät terävämpinä ja siistimpinä. Samaan aikaan kuitenkin kolonnin kyky kestää suurta näytemäärää pienenee. Näiden kahden muuttujan välillä tulee löytää analyysoitavien yhdisteiden mukaan tasapaino tutkimalla esimerkiksi näytteen komponenttien pitoisuuksia. [17.]

5.2 Injektiomenetelmät

Yleisiä injektiomenetelmiä ovat jakoinjektio, suorainjektio ja suoraan kolonniin injektio. Jakoinjektioista ja suorainjektioista käytetään termejä *split injection* ja *splitless injection*. Termit kuvaavat syötetyn näytteen todellista kolonniin päätyvää määrää. [13, s. 170.]

5.2.1 Jakoinjektio

Jakoinjektiossa ohivirtaus puhaltaa injektorin tyhjäksi, jolloin vain pieni osa näytteestä päätyy kolonniin. Tämä injektointitekniikka sopii hyvin suuria pitoisuuksia sisältäville näytteille. Jakoinjektiota säädellään muuttamalla split-suhdetta. Split-suhteen ollessa 50, syötöstä kolonniin päätyy vain 2 % syötetystä näytemäärästä.

Tämä injektio tekniikka vaatii näytteeltä termistä kestävyttä, sillä injektorin lämpötilan tulee olla tarpeeksi korkea, että kaikki näytekomponentit höyrystyvät nopeasti. Jakoinjektio on suositeltavin ja helpoin menetelmä, jos näyte kestää injektorin korkeaa lämpötilaa. [13, s. 170 - 172; 19.]

5.2.2 Suorainjektio

Suorainjektiossa ohivirtausta ei käytetä injektion aikana eikä tiettyyn aikaan sen jälkeen. Tällöin näytteellä on enemmän aikaa höyrystyä, jolloin ei tarvita niin korkeita lämpötiloja. Koko näytemäärä päätyy kolonniin, joka mahdollistaa hyvin pienien pitoisuuksien määrittämisen. Suorainjektiossa usein käytetään hyväksi liuotinfektia. Liuotinfektissä kolonnin alkupäähän tiivistyy suorainjektiossa näytehöyry ohueksi neste-kerrokseksi, joka pidättää näytemolekyylejä paksun stationäärifaasin tavoin. Liuo-

tinefekti mahdollistaa faasittoman esikolonnin käytön. Suoran höyrystävän injektiotekniikan huonoina puolina on menetelmän tarkka optimointi ja säätely: esim. kolonniuunin lämpötila, liuottimen valinta ja jakoventtiilin kiinnioloaika. [13, s. 172; 19.]

5.2.3 Suoraan kolonniin injektio

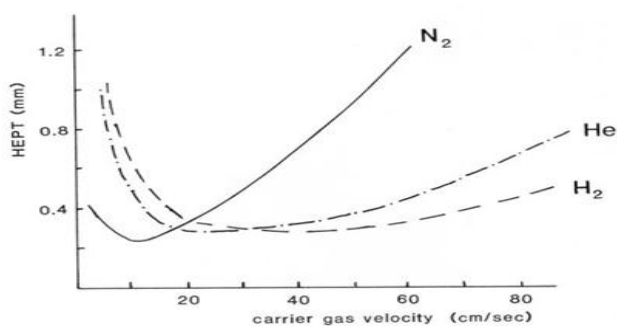
Kolonniin injektiossa (*on column*) on oma injektorin ja erikoisneula, jolla näyte injektoidaan suoraan kolonniin. Koska injektorin lämpötilaa ei nosteta, sopii menetelmä hyvin termisesti epästabiileille yhdisteille. Menetelmä kuluttaa kolonnia, sillä kaikki näytteen komponentit kuten kiinteät epäpuhtaudet päätyvät kolonniin. [13, s. 173.]

5.3 Kantajakaasu

Kolonnissa erottuvat komponentit kulkeutuvat eteenpäin kantajakaasun mukana, minkä vuoksi tiedetään kantajakaasun ominaisuuksien vaikuttavan erottumiseen.

Kantajakaasulle tärkeimpänä vaatimuksena on reagoimattomuus näytteen tai stationäärifaasin suhteen. Myös kaasun puhtaus on tärkeää. Yleisimpiä käytettyjä kaasuja ovat vety, helium tai typpi. Tyypeä käytettäessä tarvitaan pidempi analyysiaika kuin heliumilla tai vedyllä, jotta saataisiin aikaan yhtä hyvä erottuminen.

Kantajakaasun erottumiseen olennaisesti vaikuttava parametri on kaasun eli tässä tapauksessa liikkuvan faasin virtausnopeus. Tämä virtausnopeus säädetään optimaaliseksi Van Deemterin käyrän (kuva 5) avulla katsomalla käytetylle kaasulle kuvaajasta minimikohdalle vastaava virtausnopeus. [13, s. 168 - 169.]



Kuva 5. Van Deemterin käyrä [22].

5.4 Lämpötila

Kaasukromatografisessa analyysissä lämpötila on tärkeimpiä muuttujia, joka vaikuttaa yhdisteiden retentioon. Lämpötilaa voidaan säädellä erikseen injektorissa, kolonniunissa ja detektorissa. Jokainen lämpötilansäädön osa-alue vaikuttaa eri tavoin analyysiin ja komponenttien erottumiseen.

5.4.1 Injektorin lämpötila

Injektoriportin lämpötilan tulisi olla tarpeeksi korkea, jotta näyte höyrystyisi mahdollisimman nopeasti. Lämpötilan ollessa korkea on kuitenkin mahdollista, että näytekomponentit hajoavat tai järjestyvät uudelleen. Jos yhdisteen retentioaika tai piikin muoto muuttuu selkeästi, on mahdollista että injektoriportin lämpötila on liian korkea. [13, s. 170.]

5.4.2 Kolonniunin lämpötila

Kolonniunilla säädellään kolonnin lämpötilaa. Lämpötila-alue vaihtelee jopa -20 - +400 °C. Matalimman ja korkeimman mahdollisen lämpötilan määrää kolonnin stationääri-faasin lämmönkestävyys.

Kolonniunille luodaan analyysiä varten sopiva lämpötilaohjelma, joka voi olla isoterminen tai gradienttiohjelma. Kolonnin lämpötila vaikuttaa merkittävästi yhdisteiden retentioaikoihin. Esimerkiksi 30 °C:n lasku kolonnin lämpötilassa kasvattaa analyysiajan pituuden kaksinkertaiseksi. Lämpötilan tulisi olla tarpeeksi korkea, jotta analyysi voitaisiin suorittaa mahdollisimman lyhyessä ajassa. Kuitenkin matalissa lämpötiloissa toimiminen aikaansaa parempaa yhdisteiden erottumista. [13, s. 174.]

5.4.3 Detektorin lämpötila

Detektorin lämpötilan vaikutus riippuu käytettävästä detektorista. Lämpötilan kolonnin päätekohtassa tulee kuitenkin olla niin korkea, ettei näytteen kondensoitumista tapahdu. Piikkien leveneminen ja/tai häviäminen ovat merkkejä detektorin liian matalasta lämpötilasta. Ionisoivien detektorien lämpötilansäätö ei ole niin merkittävää. [13, s. 178.]

6 Työn materiaalit

6.1 Standardikaasu

Standardikaasu tilattiin halutuilla yhdisteillä ja pitoisuuksilla kaupallisesti. Standardikaasun toimittaja ilmoitti sertifioidut yhdisteiden pitoisuudet epävarmuusarvoineen yhdistekohtaisesti. Standardikaasu oli valmistettu propeenibalanssiin.

Yhdisteiden ilmoitetut pitoisuudet on ilmoitettu standardikortissa [liite 2].

6.2 Agilent 6890+ -kaasukromatografi ja bagsampler

- Kaasukromatografian injektorin ja detektorin operointiolosuhteet ovat käytössä päivittäisissä oksygenaattianalyseissä.

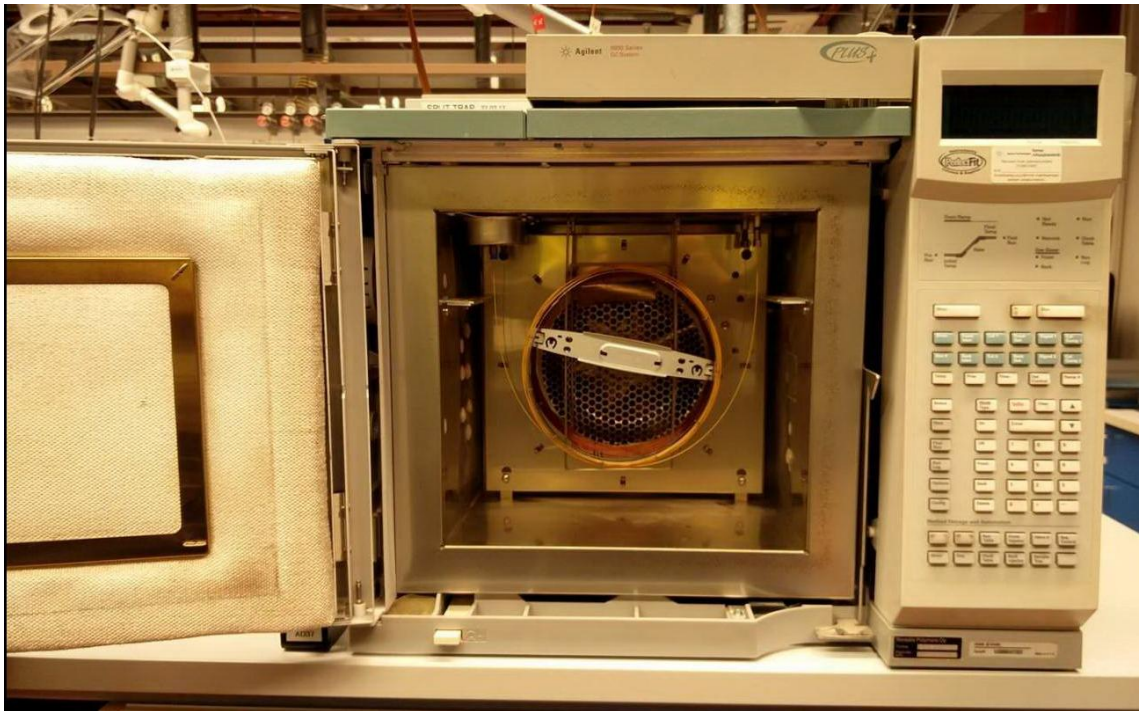
Taulukko 13. Injektorin ja detektorin operointiolosuhteet.

Komponentti	Injektori	Detektori
Tyyppi	Pakattu	FID
Lämpötila	200 °C	200 °C
Splitsuhde	2	-
Vety	-	35 ml/min
Ilma	-	300 ml/min

- Oksygenaattianalyysimenetelmässä käytetään Lowox-kolonnia.

Taulukko 14. Lowox-kolonnin spesifikaatiot ja operointiolosuhteet.

Tyyppi	multi-layer PLOT
Materiaali	Fused Silica
Pituus	10,0 m
Sisähalk.	0,530 mm
Ulkohalk.	0,8 mm
Filmin paksuus	10 µm
Täyte	CP-Lowox
Kantokaasu	Tyyppi 7 ml/min
Paine	2,8 psig, 130 °C



Kuva 6. Agilent 6890+ kaasukromatografi ja Lowox-kolonnei.

Bagsampleria käytettiin standardikaasun höyrystämässä laminaattipussiin, josta suoritettiin injektoruiskulla syöttö kaasukromatografiin (kuva 7).



Kuva 7. LINEARC bagsampler ja laminaattipussi.

7 Oksygenaattimenetelmän laajennus ja työn suoritus

7.1 Standardikaasun käyttöönotto

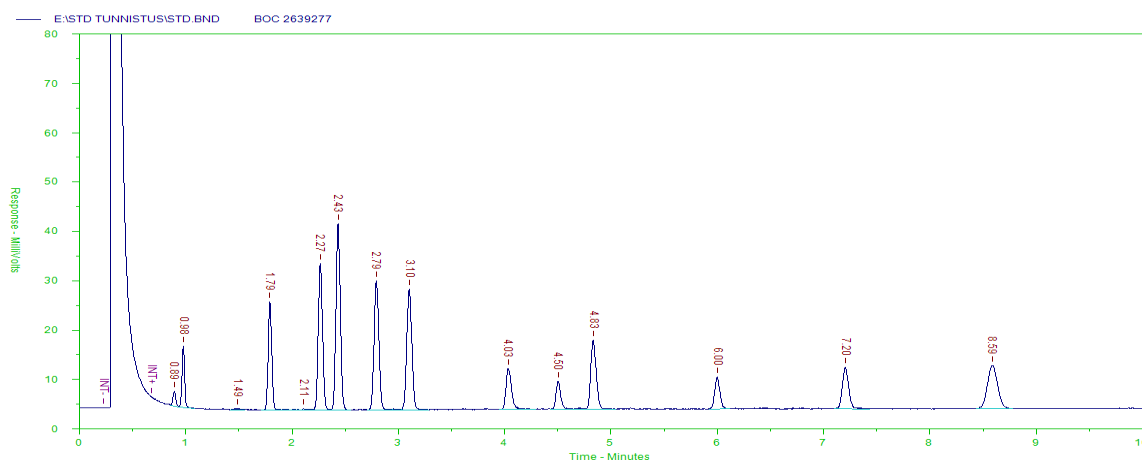
Standardikaasun annettiin stabiloitua huoneenlämmössä n. kuukauden, jonka jälkeen kaasupulloa rullattiin lattialla varovasti, jotta kaikki kaasun yhdisteet olisivat mahdollisimman tasaisesti kaasupullossa. Kaupallisen standardikaasun käyttöönotossa tärkeintä on seoksen stabilointi, sillä usein kuljetuksessa standardikaasupullo on voinut altistua ympäristöllisille muuttujille, kuten lämpötilanvaihtelulle. Standardikaasun valmistajan luottaminen on tärkeää. Kaupallisesta kaasusta toimitetaan standardikortti, jossa on ilmoitettu standardin sisältämät pitoisuudet, sekä mahdollinen virhe yksilöitynä jokaista yhdistettä kohden.

Kaasupullosta höyrystettiin näyte laminaattinäytepusseen bagsamplerilla, jonka jälkeen laminaattipussia lämmitettiin vesihauteessa näytteen tasaamiseksi. Kaasun stabiloitua syötettiin laminaattipussista ruiskulla 0.4 ml standardia kaasukromatografiin ja analysoitiin.

Taulukko 15. Analyseissa käytetty lämpötilaohjelma.

Lähtölämpötila	Gradientti	Loppulämpötila
130 °C	10 °C / min	200 °C

Kromatogrammista voidaan todeta yhdisteiden erottuneen hyvin (kuva 8).



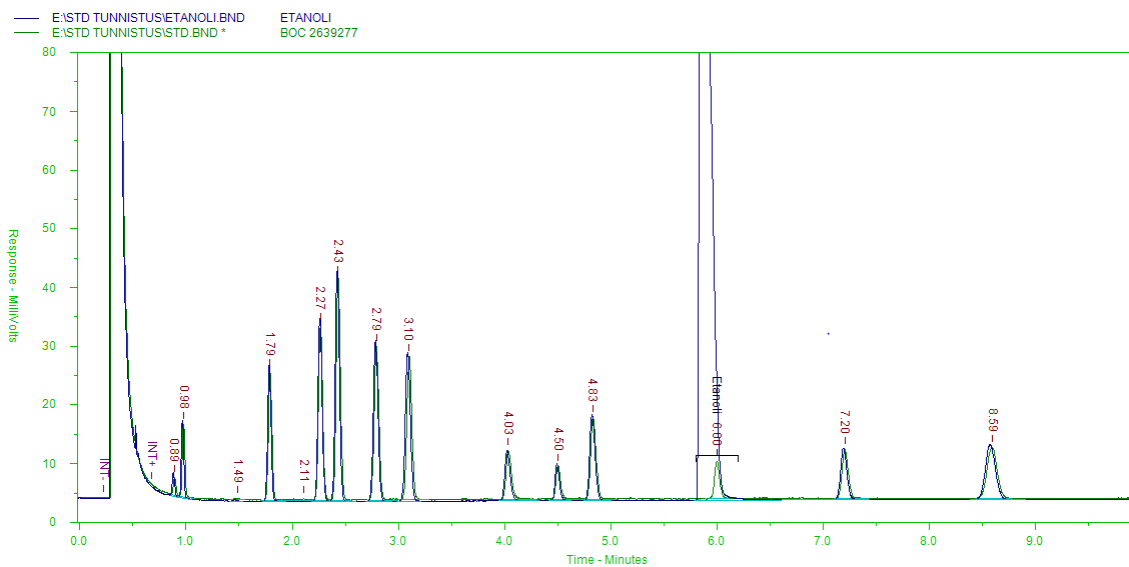
Kuva 8. Standardikaasun kromatogrammi.

7.1.1 Yhdisteiden kvalitatiivinen tunnistus malliaineiden avulla

Yhdisteiden kvalitatiivinen tunnistus suoritettiin lisäämällä standardikaasua sisältävään laminaattipussiin nestemäisiä malliaineita yksi kerrallaan. Jokaisen lisäyksen jälkeen laminaattipussia lämmitettiin vesihauteessa, jotta varmistuttaisiin edes osan nestemäisestä malliaineesta höyrystyneen standardikaasuun.

Suoritettiin kaasukromatografinen ajo 0.4 ml:n injektioilla laminaattipussista, minkä jälkeen lisäskromatogrammia verrattiin standardin kromatogrammiin. Kasvanut piikki tunnistettiin näin lisätyksi yhdisteeksi. Analyysit suoritettiin kaasukromatografian operointiolosuhteiden mukaisesti. Lämpötilaohjelmassa käytettiin gradienttiajoa, jossa lähtölämpötilana oli 130 °C ja nousu 10 °C / min. Ajo päättyi 10 min:n kohdalla 200 °C:n loppulämpötilaan.

- Etanoli, 5 µl:n lisäys.

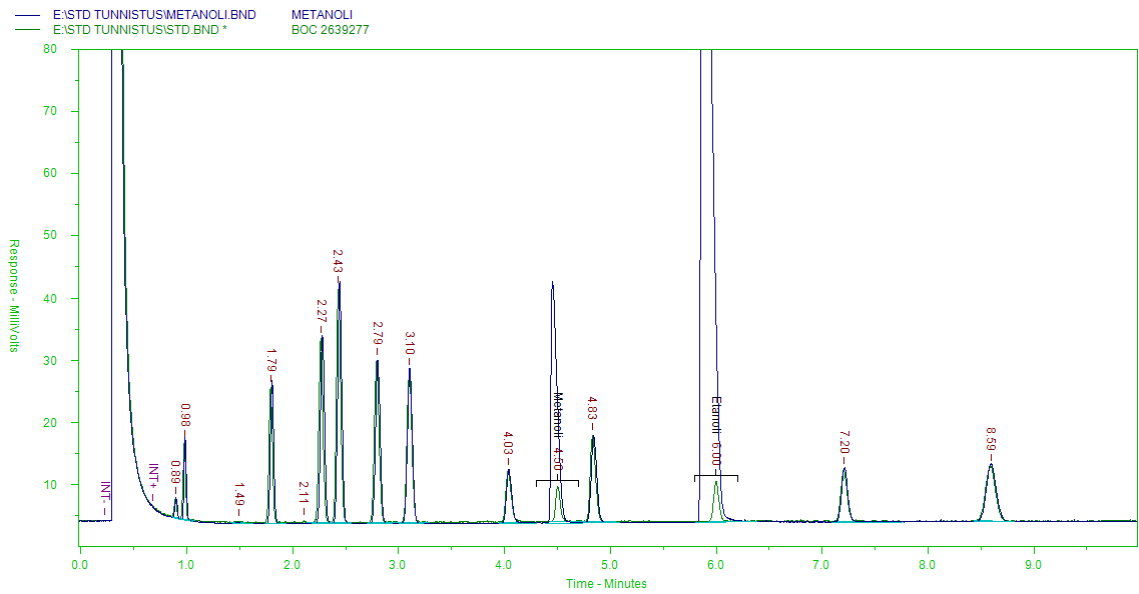


Kuva 9. Etanolilisäyksen vertailukromatogrammi.

Huomattiin viiden mikrolitran lisäyksen olevan turhan suuri, joten tulevaisuudessa yhdisteissä lisäystä pienennettiin yhteen mikrolitraan.

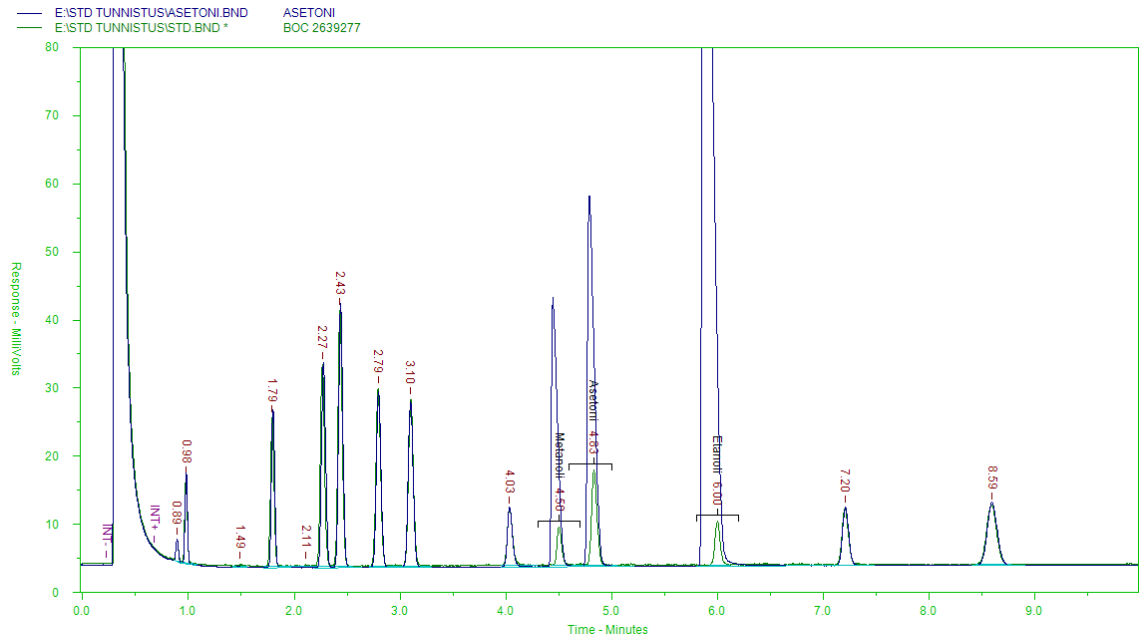
Tunnistettu yhdiste merkittiin kromatogrammeihin kasvaneen piikin kohdalle tulostenkäsittelyohjelmalla.

- Metanoli, 1 µl:n lisäys.



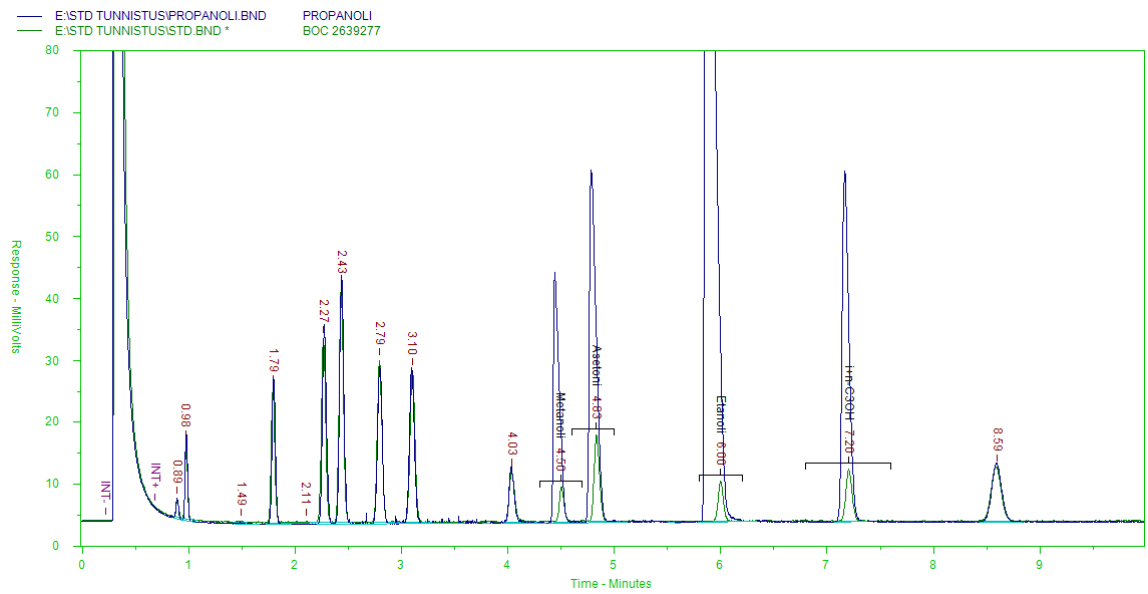
Kuva 10. Metanoliisäyksen vertailukromatogrammi.

- Asetoni, 1 µl:n lisäys.



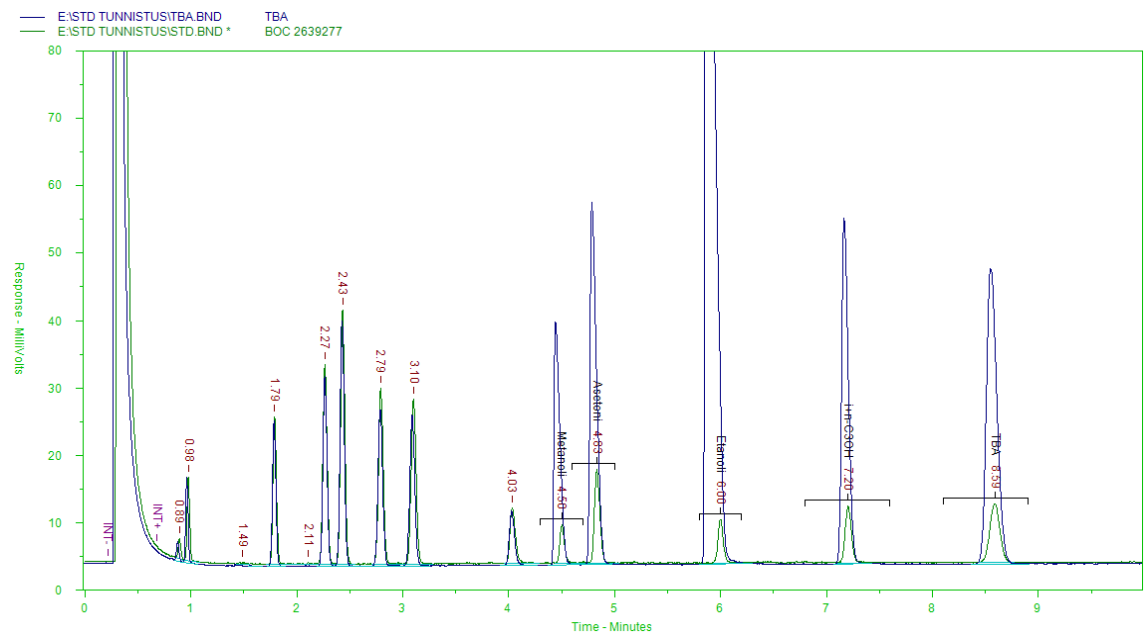
Kuva 11. Asetoniliäyksen vertailukromatogrammi.

- Propanoli, 1 µl:n lisäys.



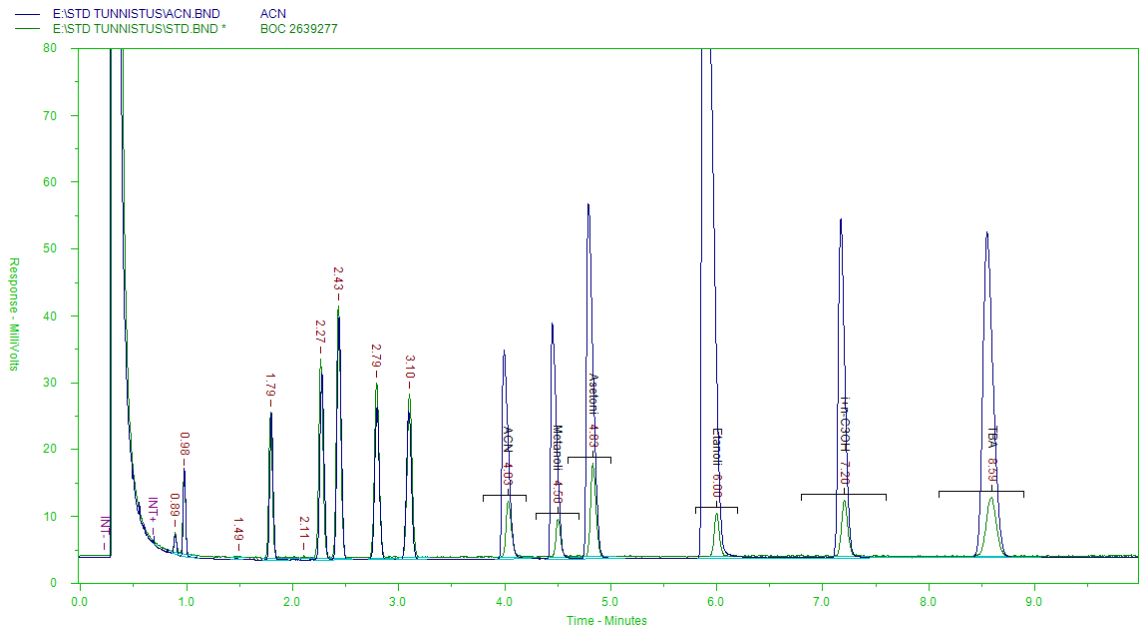
Kuva 12. Propanolilisäyksen vertailukromatogrammi.

- TBA, 1 µl:n lisäys.



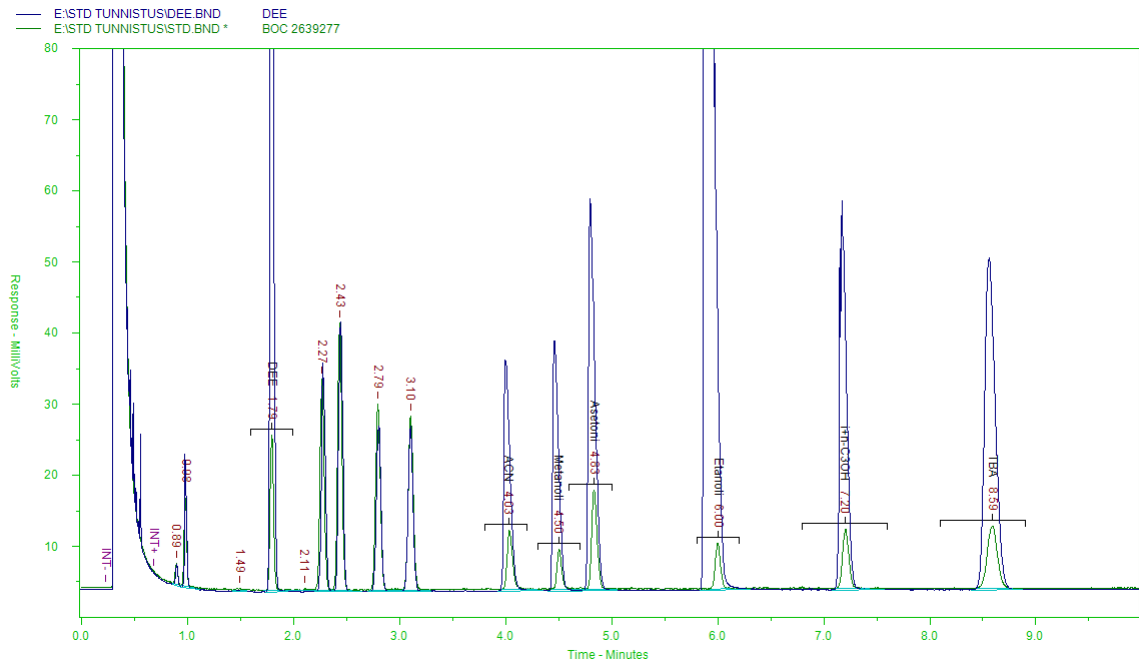
Kuva 13. TBA-lisäyksen vertailukromatogrammi.

- ACN, 1 µl:n lisäys.



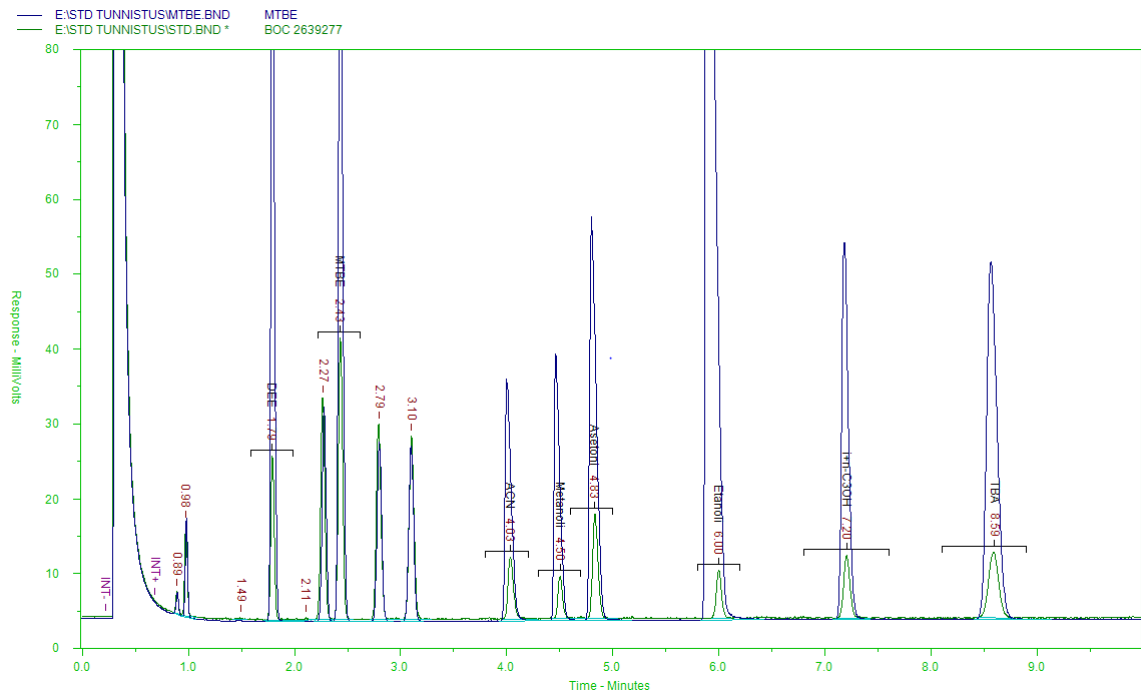
Kuva 14. ACN-lisäyksen vertailukromatogrammi.

- DEE, 1 µl:n lisäys.



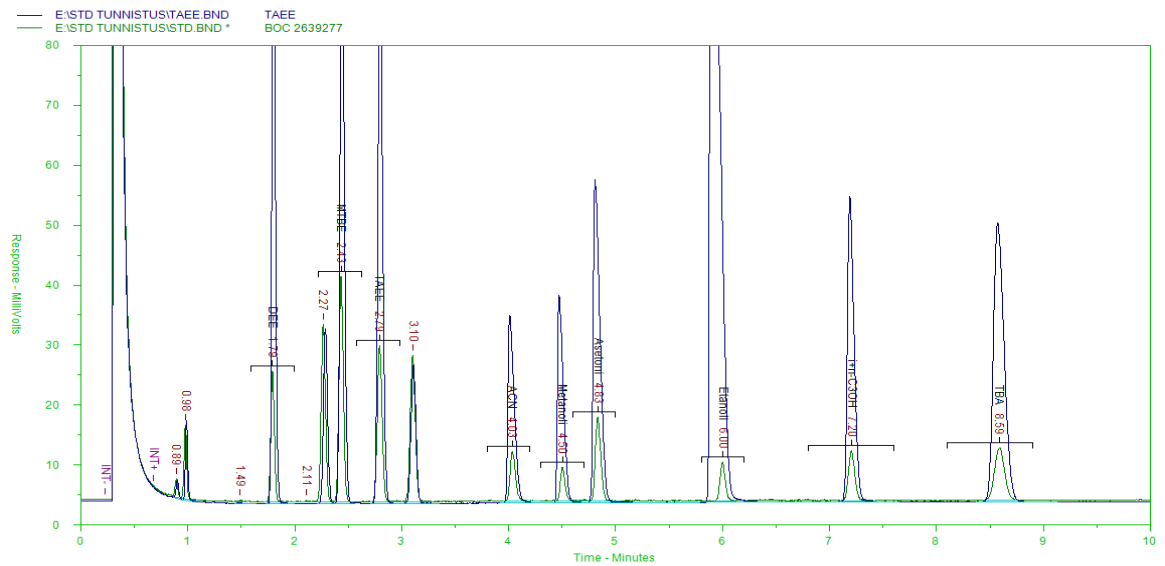
Kuva 15. DEE-lisäyksen vertailukromatogrammi.

- MTBE, 1 µl:n lisäys.



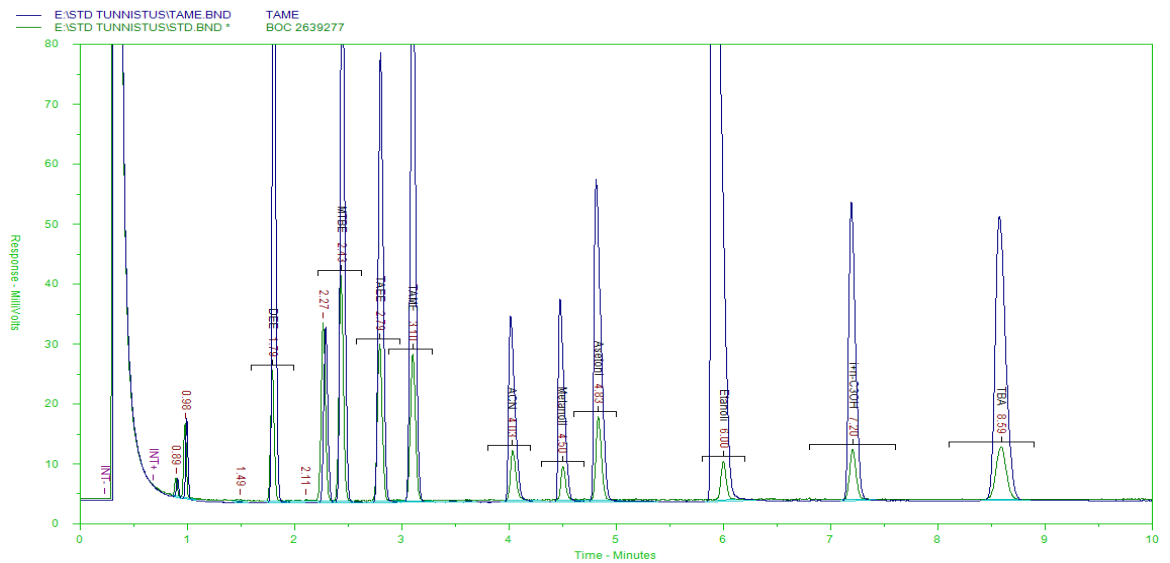
Kuva 16. MTBE-lisäyksen vertailukromatogrammi.

- TAEE, 1 µl:n lisäys.



Kuva 17. TAEE-lisäyksen vertailukromatogrammi.

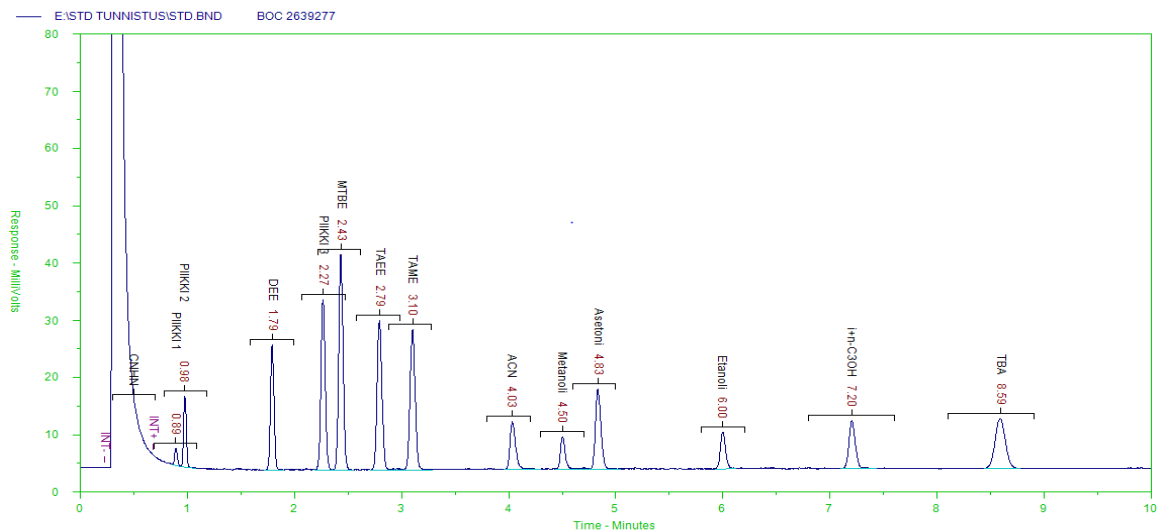
- TAME, 1 µl:n lisäys.



Kuva 18. TAME-lisäyksen vertailukromatogrammi.

7.1.2 Yhdisteiden kvalitatiivinen tunnistus tieteellisin perustein

Tunnistamatta jäi neljä yhdistepiikkiä, sillä niihin ei ollut saatavilla malliaineita. Kromatogrammin ensimmäisen ja suurimman piikin kuitenkin voi tunnistaa kuitenkin standardikaasun balanssiyhdisteeksi, eli tässä tapauksessa propeeniksi. Propeeni ja tunnistamattomat yhdisteet on nimetty kromatogrammiin nimillä PIIKKI 1, 2 ja 3.

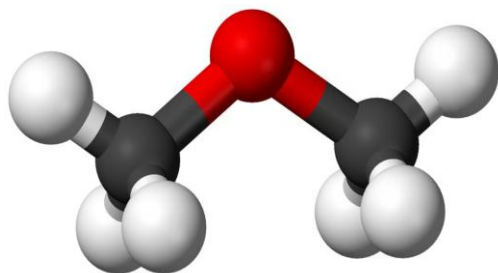


Kuva 19. Tunnistettujen ja tunnistamattomien piikkien kromatogrammi.

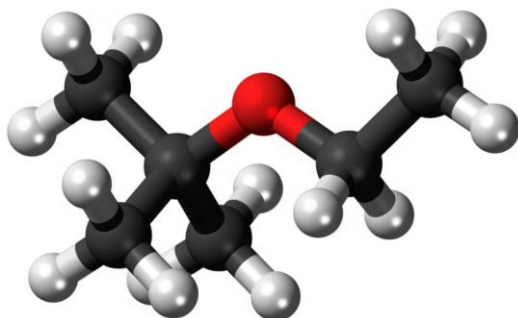
Piikki 1:n voi hylätä standardikaasun koostumuksen ja piikkien koon perusteella, sillä tunnistamattomien piikkien joukossa olevien DIME:n ja ETBE:n pitoisuuksien tulisi olla samaa luokkaa. Piikki 1 on selkeästi muita tunnistamattomia pienempi, joten se todetaan epäpuhtauspiikiksi ja voidaan täten hylätä tarkastelusta.

DIME ja ETBE siis sijoittuvat piikkien 2 ja 3 kohdalle. Käytössä ollut Lowox-kolonne on polaarinen kolonne, joten polaarisen yhdisteen tulisi erottua myöhemmin.

ETBE:llä on korkeampi kiehumispiste kuin DIME:llä, jolloin voidaan todeta ETBE-molekyylien välisten polaaristen sidosvoimien olevan vahvempia. Yhdisteiden kolmiulotteisia rakennekaavoja (kuvat 20 ja 21) tutkimalla todetaan ETBE-molekyylin omistavan pidemmän hiiliketjun happiatomiin sitoutuneena. Tämä tukee väitettä ETBE:n korkeammasta polaarisuudesta verrattuna dimetyylieetteriin.

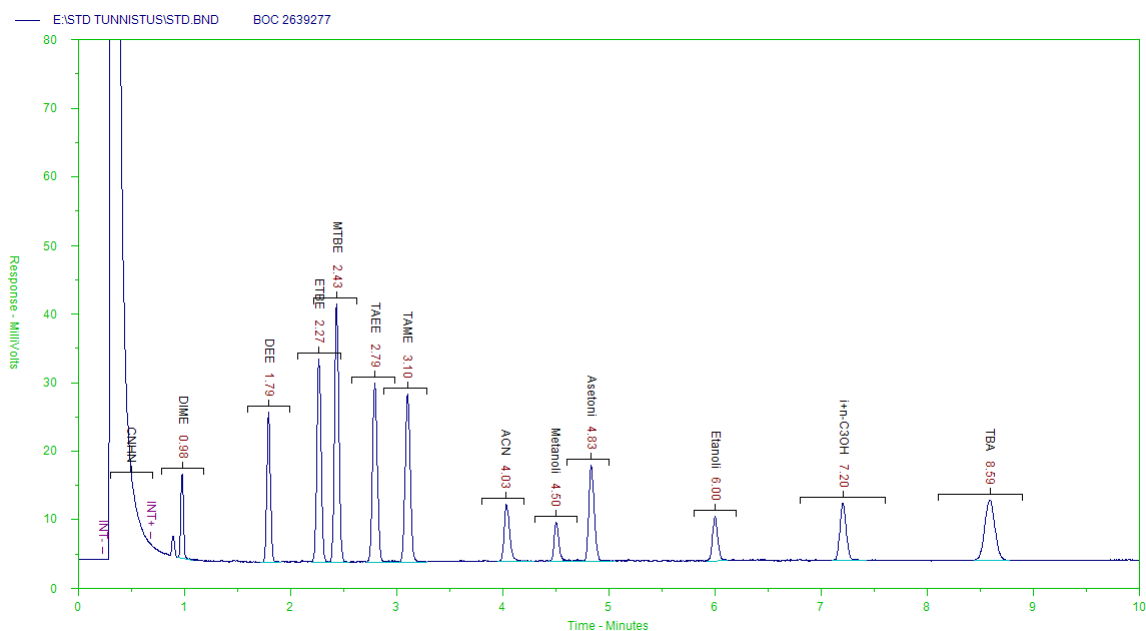


Kuva 20. Kolmiulotteinen dimetyylieetterimolekyyli [20].



Kuva 21. Kolmiulotteinen etyylitertiääributyylieetterimolekyyli [21].

Todetaan piikin 2 olevan DIME ja piikin 3 ETBE, jolloin saadaan kaikki standardikaasun sisältämät yhdisteet kvalitatiivisesti tunnistettua ja merkattua tulostenkäsittelyohjelmalla kromatogrammiin (kuva 22).



Kuva 22. BOC-2639277 standardikaasun kromatogrammi.

7.1.3 Korjauskertoimien laskenta ja tarkkuuden määrittäminen

Standardikaasujen käytön vuoksi tulee - yrityksen ohjeiden mukaisesti - määrittää tiettyin ajanjaksoin jokaiseen erilliseen yhdisteeseen korjauskertoimet. Korjauskerroin kuvastaa kaupallisen standardin ilmoitetun pitoisuuden ja todellisen analysoidun pitoisuuden välisen pitoisuuden yhteyttä. Korjauskertoimet lasketaan ilmoitetun standardin pitoisuuden ja toistokokeiden piikkien pinta-alojen suhteena. Sitä käytetään kulmakertoimen korvaajana päivittäisissä aikataulunäytteiden analyyseissä.

Taulukko 16. Laskentatulokset toistokokeista.

	Piikin pinta-ala			Keskiarvo	S/N	RSD %	Std.pit.	Korj.kerroin
DIME	26847	32279	35274	31467	17,3	13,58	20,6	6,55E-04
DEE	61600	64150	63921	63224	33,0	2,23	19,9	3,15E-04
ETBE	95644	95408	94843	95298	47,3	0,43	20,2	2,12E-04
MTBE	126606	127337	127131	127025	50,6	0,30	30,0	2,36E-04
TAE	86141	84581	80642	83788	29,4	3,38	20,0	2,39E-04
TAME	89002	88668	84796	87489	31,5	2,67	20,6	2,29E-04
ACN	35807	36959	35340	36035	32,7	2,31	28,9	8,02E-04
Metanoli	20500	20960	20518	20659	38,0	1,26	30,1	1,46E-03
Asetoni	60647	60592	60568	60602	63,5	0,07	30,5	5,03E-04
Etanoli	25315	25036	24123	24825	32,0	2,51	20,2	8,14E-04
n-Propanoli	45015	44882	43799	44565	36,5	1,50	20,5	4,60E-04
TBA	69380	69614	67922	68972	37,5	1,33	20,0	2,99E-04

7.2 MTBE:n analysointi suoraan naftasta

MTBE:n analysointiin naftasta on käytetty petrokemian laboratoriossa analyysimenetelmää, jossa käytetään kiinteäfaasiuuttoa naftanäytteen esikäsittelyyn, jotta likainen matriisi saataisiin puhdistettua MTBE:n erottumista häiritsevistä hiilivedyistä. MTBE:n retentio nykyisessä menetelmässä on noin 6 min kohdalla, mutta näytteenkäsittelyyn kuluu tavallisesti noin 15 min aikaa. Tavoitteeksi asetettiin noin 20 min kehitetty analyysi, jos nestesyöttö saadaan toimimaan ja MTBE erottumaan.

Lähdettiin tutkimaan nestesyötön mahdollisuutta laajennettuun oksygenaattimenetelmään ja Lowox-kolonneihin.

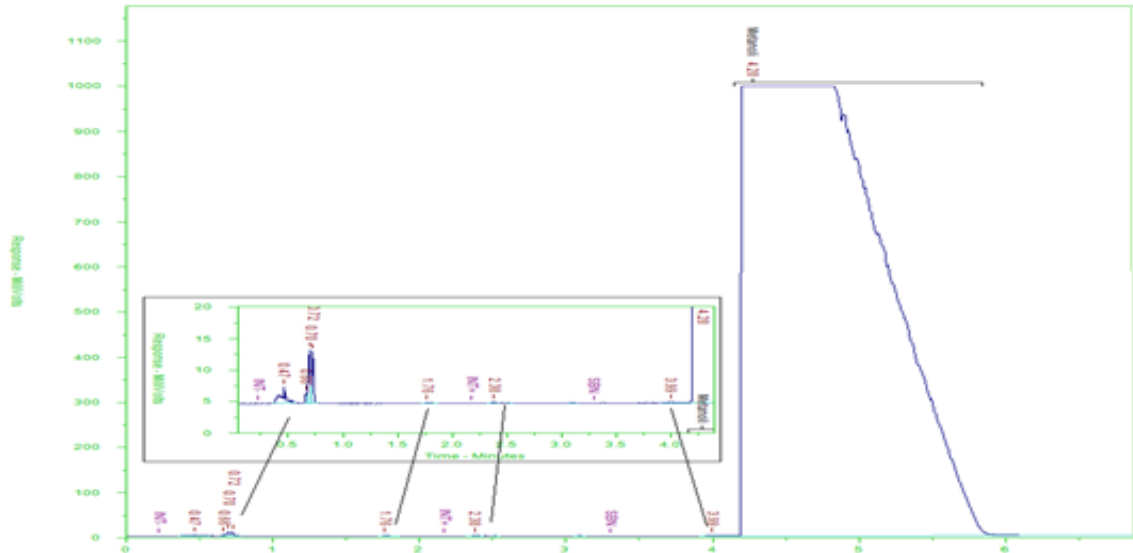
Käytettiin samoja laitteita kuin opinnäytetyön oksygenaattimenetelmän laajennusosuudessa.

7.2.1 Nestesyötön kokeilu

Lowox-kolonnia ja oksygenaattimenetelmää on käytetty vain kaasumaisille näytteille. Lähdettiin kokeilemaan metanolilla Lowox-kolonnin kykyä sietää nestemäisiä näytteitä. Syötettiin varmuuden vuoksi hyvin pieni näytemäärä (0,05 µl) puhdasta metanolia kaasukromatografiin.

Kaasukromatografian operointiparametrit ja käytetyt laitteet ovat samoja kuin oksygenaattimenetelmän laajennusosuudessa.

Huomattiin metanolipiikin erottuvan suurena talttapäisenä piikkinä. Lisäksi huomattiin pieniä epäpuhtauspiikkejä ennen metanolia (kuva 23). Tähän ei kuitenkaan kiinnitetty kovin paljon huomiota, sillä oli ensimmäinen kerta, kun käytettyyn kolonneihin syötettiin nestemäinen näyte. Tällöin kolonnista voi irrota partikkeleita, jotka näkyvät ei-toivottuina piikkeinä kaasukromatografissa.



Kuva 23. Metanoliajo ja zoomaus ei-toivottuihin piikkeihin.

Valmistettiin metanolista ja MTBE:stä kantaliuos standardien valmistusta varten.

Taulukko 17. Kantaliuoksen valmistustaulukko.

	MTBE (g)	Metanoli (g)	∑ (g)	pitoisuus (%)	pitoisuus (ppm)
Kantaliuos	0,0570	65,6455	65,7025	0,0868	867,5469

Valmistetusta kantaliuoksesta laimennettiin neljä eri MTBE-pitoisuutta sisältävää standardia, jotta voitaisiin selvittää MTBE:n retentio ja tutkia menetelmän tarkkuutta pitoisuuksien ja MTBE-piikin pinta-alojen suhteen.

Standardiliuosten pitoisuus laskettiin seuraavalla kaavalla.

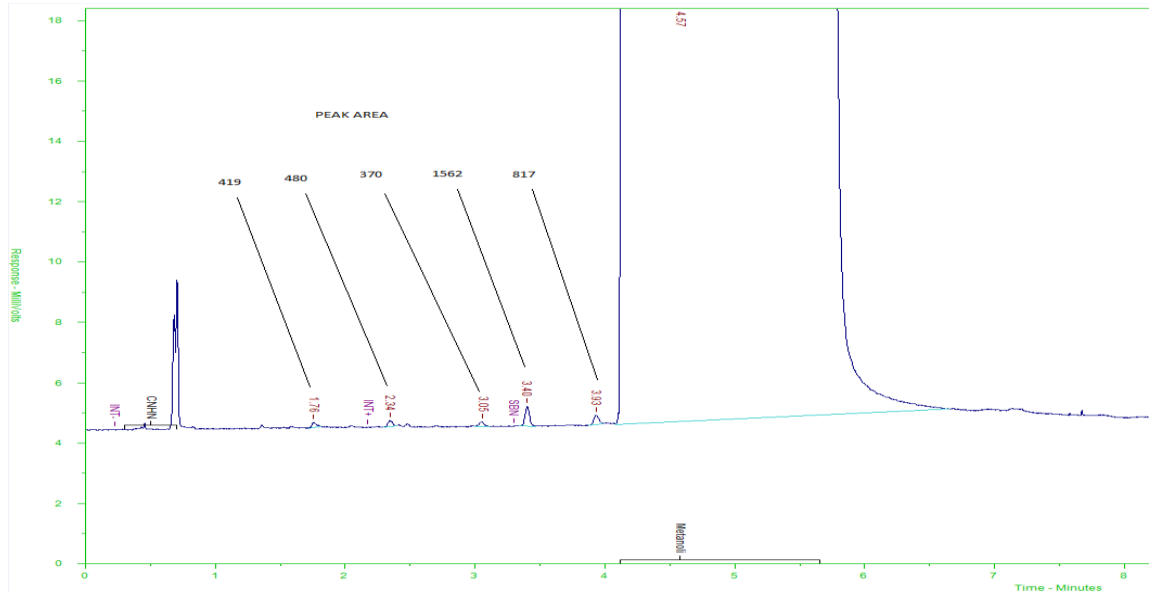
$$\frac{\text{kantaliuos MTBE (ppm)} * \text{std MTBE (\%)}}{100} = \text{std MTBE (ppm)}$$

Taulukko 18. Standardiliuosten valmistustaulukko.

Std	Kantaliuos (g)	Metanoli (g)	∑ (g)	pitoisuus (%)	MTBE-pitoisuus (ppm)
1.	0.2027	19.8023	20.0050	1.0132	8.7904
2.	0.4066	19.6027	20.0093	2.0321	17.6290
3.	0.8077	19.1960	20.0037	4.0378	35.0294
4.	1.0036	18.9977	20.0013	5.0177	43.5307

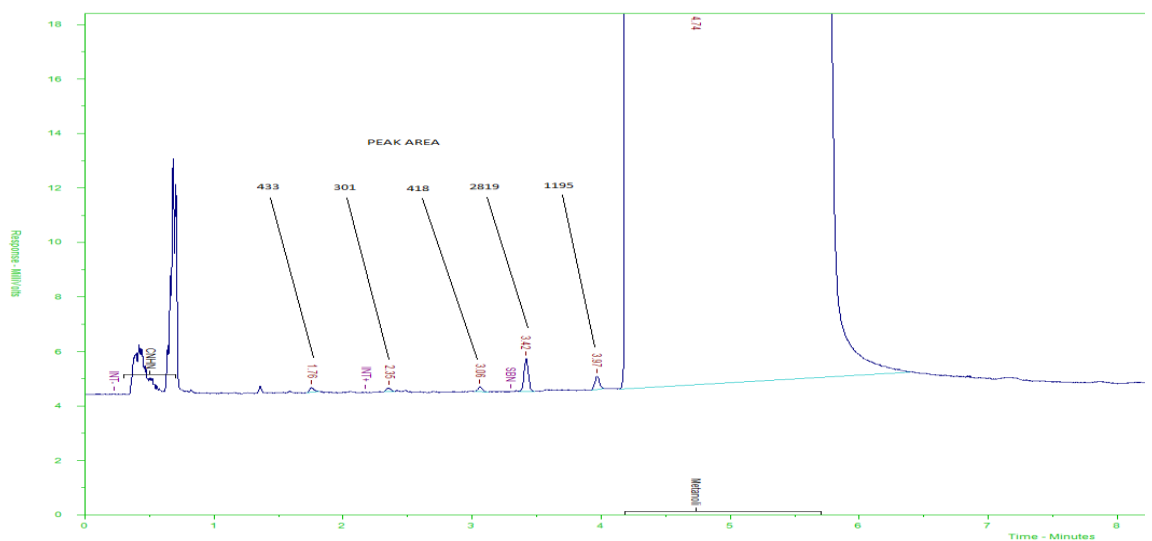
Kaksi ensimmäistä standardiliuosta analysoitiin kaasukromatografilla 0,1 µl:n syötöllä tarkkaillen piikkien pinta-alaa etsien kasvavaa MTBE-piikkiä. Tarkkailtiin kromatogrammista Lowox-kolonnin kuntoa epäpuhtaus- ja häiriöpiikkien muodossa.

Ensimmäisessä ajossa huomattiin useita epäpuhtaus- ja häiriöpiikkejä (kuva 24).



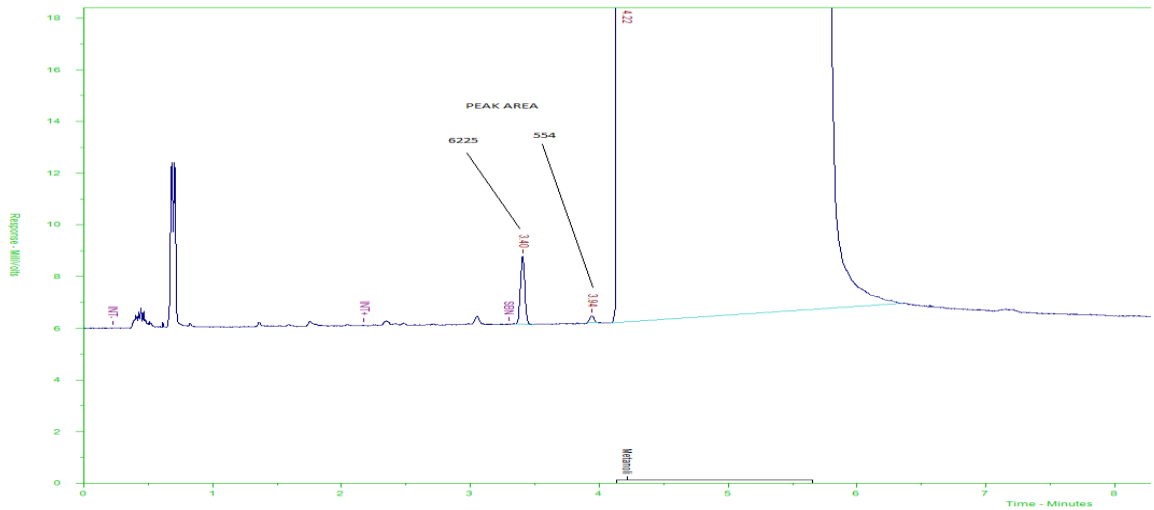
Kuva 24. 1. standardin kromatogrammi ja oletetut MTBE-piikit.

Toisessa ajossa epäpuhtaus- ja häiriöpiikit toistuivat. Kaksi jälkimmäistä piikkiä kasvoivat merkittävästi.

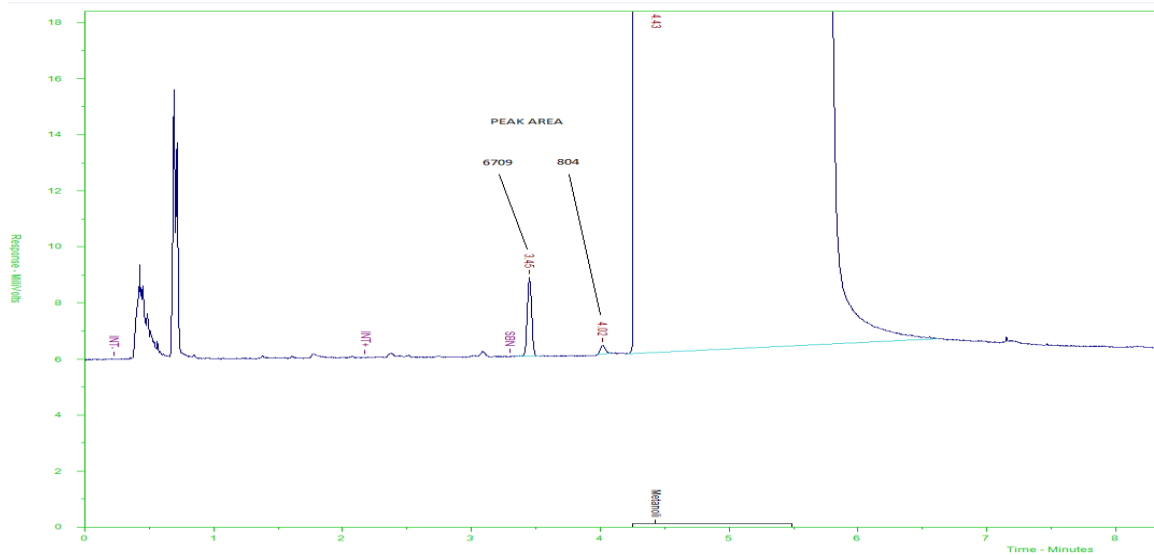


Kuva 25. 2. standardin kromatogrammi ja oletetut MTBE-piikit.

Huomattiin ajassa 3,42 ja 3,97 min retentoituvien piikkien kasvavan merkittävästi muihin piikkeihin verrattu. Minuutin sisällä retentoituneet piikit hylättiin niiden epämääräisen muodon takia, olettaen niiden johtuvan nestesyötöstä aiheutuneesta rasituksesta kolonniin. Analysoitiin kaksi viimeistä standardia, jotta saataisiin varmistus MTBE-piikin sijainnista.



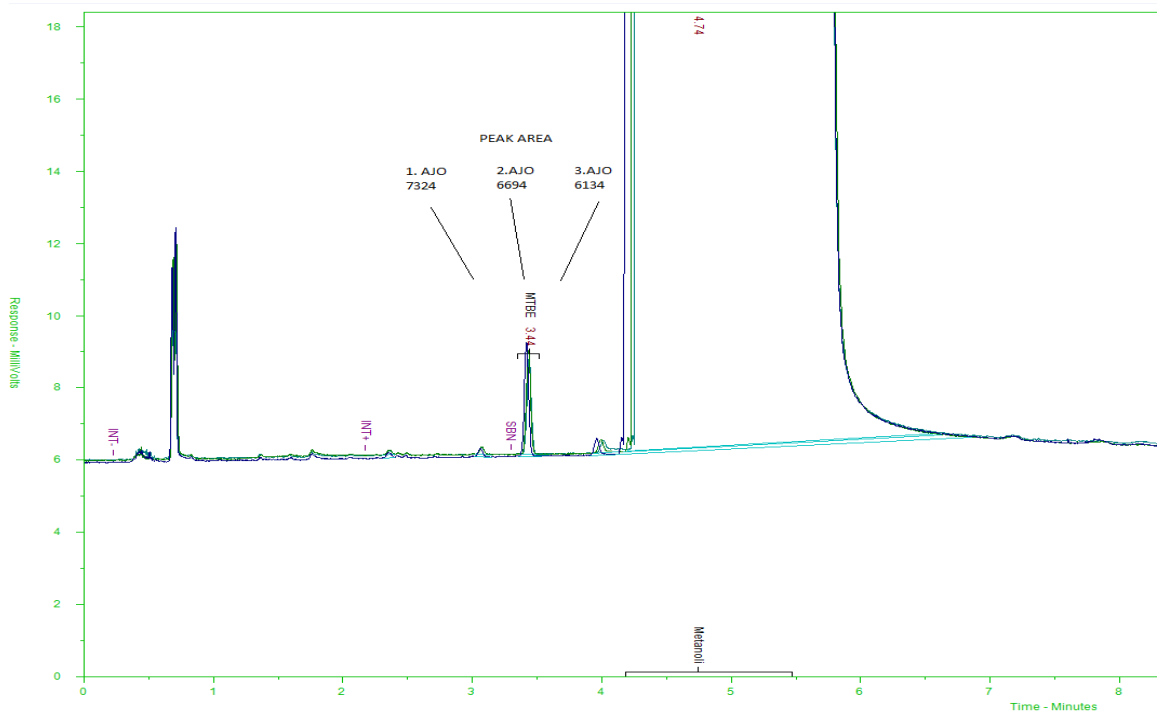
Kuva 26. 3. standardin kromatogrammi ja oletetut MTBE-piikit.



Kuva 27. 4. standardin kromatogrammi ja oletetut MTBE-piikit.

Todettiin MTBE-piikin retentoituvan ajassa 3,40 - 3,45 min. Tämän arvon huomataan eroavan laajennetun oksygenaattimenetelmän noin 2,4 min MTBE:n retentioajasta, vaikka ajo-ohjelma ja käytetty kolonni ovat samoja. Tämän todettiin johtuvan nestesyötön liuotinefektistä. Ajoista lisäksi huomataan toistuvaa kolonnin epämääräistä käyttäytymistä häiriöpiikkien muodossa.

Tutkittiin MTBE:n analysoinnin toistettavuutta nestesyötöstä ajamalla 4. standardia kolme kertaa.

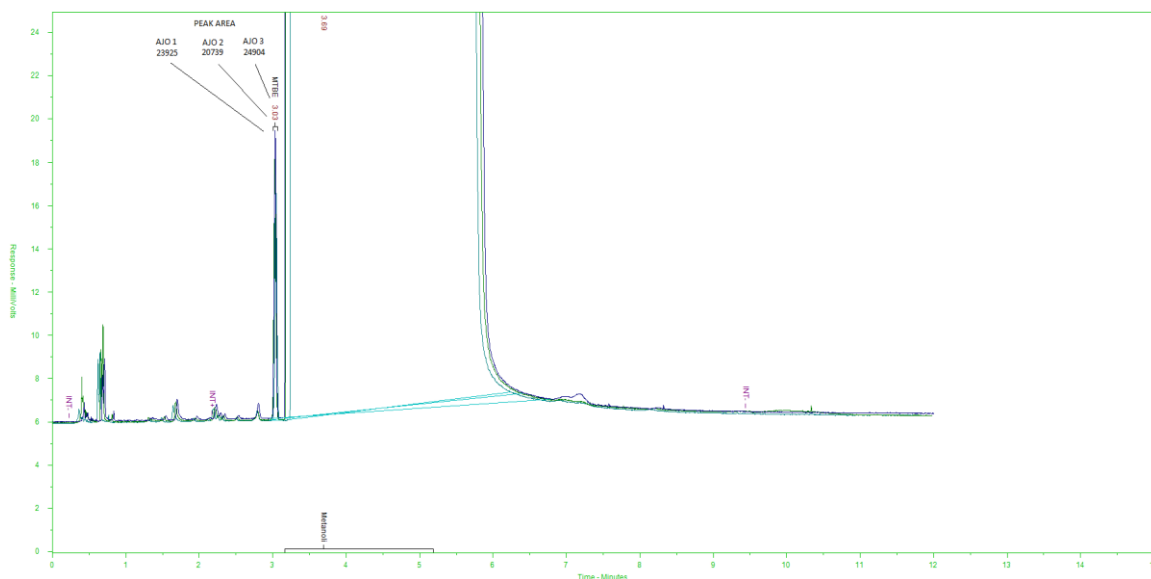


Kuva 28. 4.standardin toistoajojen vertailukromatogrammi 0,1 µl:n syötöllä

Huomattiin MTBE -piikin pysyvän kohdillaan, tosin pinta-ala pieneni joka ajolla, minkä epäiltiin johtuneen MTBE:n haihtumisesta standardiampullista. Pinta-alat on merkitty kromatogrammiin (kuva 28).

Siirryttiin kokeissa 0,1 µl:n syötöstä 0,5 µl:n syöttöön eri syöttömäärien vaikutuksen kokeilemiseksi piikkien pinta-aloihin ja MTBE-piikin retentioon. Odotetaan pinta-alojen olevan viisinkertaisia verrattuna pienemmän syötön pinta-aloihin

Analysoitiin kolme toistokoetta 0,5 µl:n syötöllä.



Kuva 29. 4.standardin toistoajojen vertailukromatogrammi 0,5 µl:n syötöllä.

Huomattiin MTBE-piikin retentioajan muuttuneen kohtalaisen merkittävästi noin 3,4 min:sta noin 3,0 min:n. Tämän vaihtelun todettiin jälleen johtuvan liuotinefektistä, jonka merkitys kasvaa injektion kasvaessa. Tällöin näytteen sisältämä liuotin toimii eräänlaisena stationääri faasina.

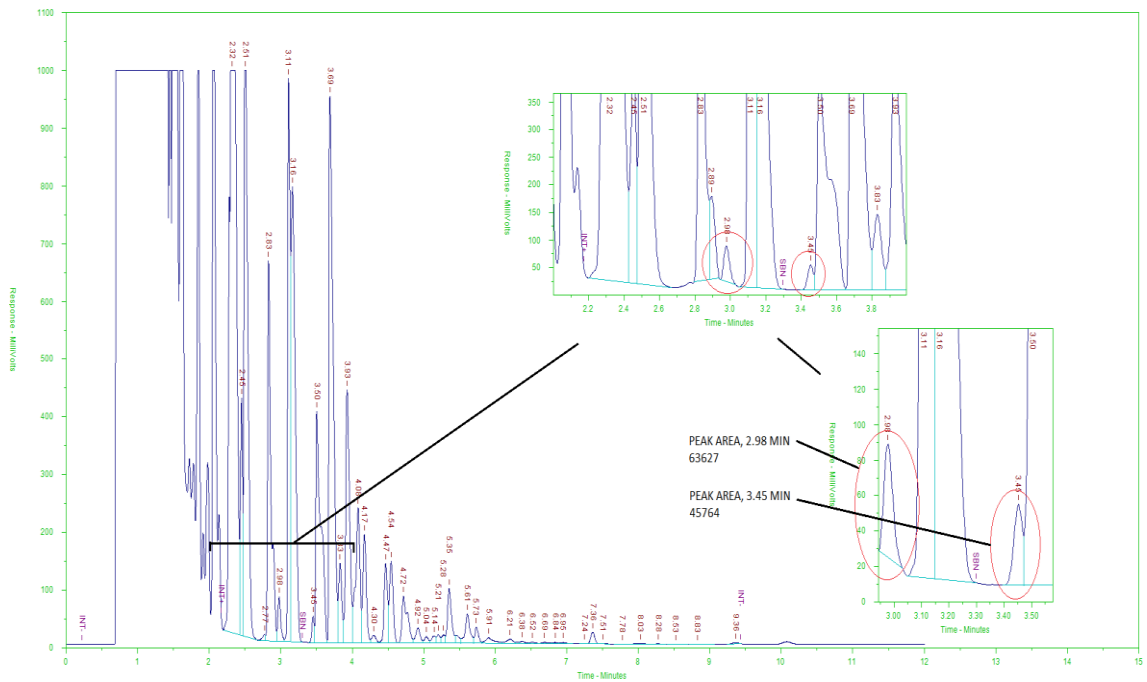
Lisäksi piikkien pinta-alojen huomataan heittelevän, eivätkä ne ole viisinkertaisia, kuten oletettiin. Epämääräisten piikkien muodostuminen jatkui.

Taulukko 19. MTBE-piikkien pinta-alojen laskutaulukko

	Pinta-ala			Keskiarvo	5x	RSD%
0,1 µl syöttö	7324	6694	6134	6717	33587	7.24
0,5 µl syöttö	23925	20739	24909	23191	-	7.67

Syöttöjen keskihajonnat ovat samaa luokkaa, joten 0,1 µl:n ja 0,5 µl:n syötön välistä piikkien keskiarvon eroa ei voida helposti selittää injektion toistettavuuden ongelmista. On mahdollista, että tehtyjen analyysien välissä on standardiliuospullosta päässyt haihtumaan MTBE:tä. Piikin retentioajanmuutoksen voi selittää liuotinefektin avulla.

Syötettiin seuraavaksi 0,5 µl naftanäytettä kromatografiin. Tarkasteltiin mahdollisia MTBE -piikkejä aiemmin saaduilla MTBE:n retentioajoilla.



Kuva 30. Naftanäytteen kromatogrammi zoomauksineen.

On oletettava, että MTBE:n retentioaika metanolistandardissa on samaa luokkaa kuin naftamatriisissa samaa injektiomäärää käytettäessä.

Huomattiin naftanäytteen antavan todella suuria pitoisuuksia eri hiilivety-yhdisteille, joita se sisältää. 0,1 µl:n ja 0,5 µl:n syötön kolminkertaisten toistokokeiden perusteella valittiin naftan kromatogrammista mahdolliset MTBE-piikit ja tarkasteltiin niiden pinta-aloja.

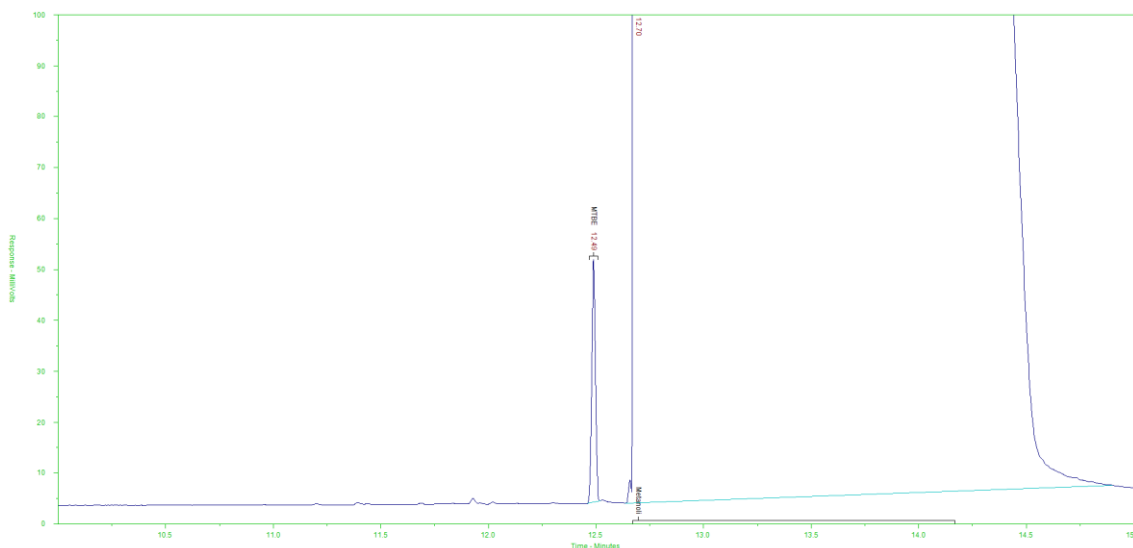
Todettiin, että piikkien pinta-alat ja sitä kautta pitoisuudet ovat paljon suuremmat kuin laboratoriossa käytössä olevalla MTBE-menetelmällä tehdyissä kokeissa, joissa MTBE-pitoisuus on vaihdellut 1 – 15 ppm, jolloin MTBE-piikin pinta-alan tulisi olla noin viidesosan vahvimman ajetun standardin pitoisuudesta eli noin 1500 (taulukot 17 ja 18).

On mahdollista, että MTBE-piikki on jäänyt jonkin suuremman piikin alle, jolloin lähdettiin kokeilemaan 2x pidempää kolonnia ja erilaisia ajoparametrejä.

7.2.2 Lowox + Lowox

Liitettiin kaksi 10 m Lowox-kolonnia peräkkäin kaasukromatografiin, nostaan kolonnin yhteispituuden 20 m:iin erottuvuuden parantamiseksi naftanäytteessä. Oletettiin polaarittomien hiilivety-yhdisteiden tulevan entistä nopeammin ulos kolonnista verrattuna polaariseen MTBE:hen, jolloin piikin erottuminen naftanäytematriisissa olisi selkeämpää. Lämpötilaohjelman alkulämpötilaa laskettiin 130 °C:sta 60 °C:seen kehitystä varten.

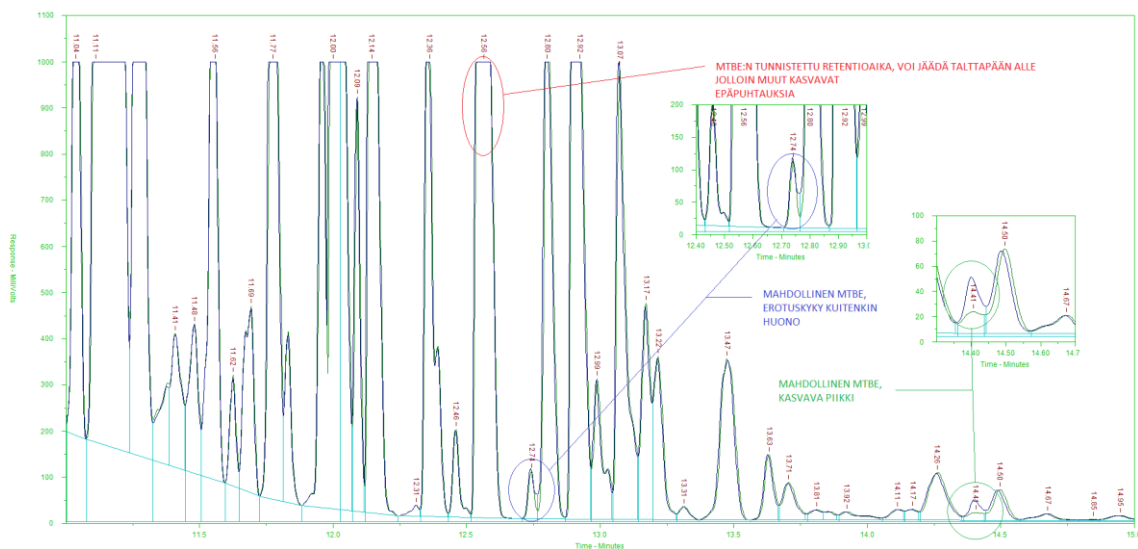
Valmistettiin kaksinkertainen vahvimman työssä aiemmin käytetyn standardiliuoksen mukainen liuos, johon punnittiin n. 2 g MTBE:tä ja 18 g metanolia. Liuos analysoitiin, jotta tunnistettaisiin uuden kolonniasetteluun mukainen MTBE-piikin retentioaika. Syötömääräksi kokeille määriteltiin 0,5 µl.



Kuva 31. Kaksinkertaisen vahvan MTBE-standardin kromatogrammi.

Todettiin MTBE:n retentoituvan n. 12,5 min aikana.

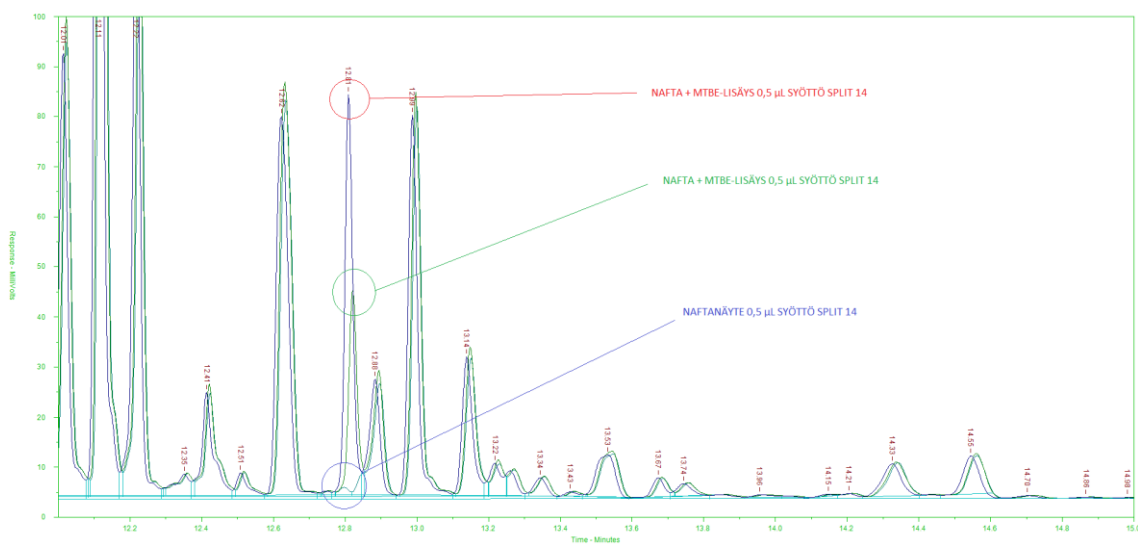
Analysoitiin naftanäyte ja MTBE-lisäyksellä varustettu naftanäyte kaasukromatografilla verraten kromatogrammeja keskenään tavoitteena löytää MTBE-piikki (kuva 32).



Kuva 32. Naftan ja MTBE-lisäyksen vertailukromatogrammit selityksineen.

MTBE-piikkiä ei kyetty tunnistamaan luotettavasti.

Nostettiin split-suhdetta 2→14, jotta välttyttäisiin useimmilta talttapäipiikeiltä. Lisäksi otettiin analysoitavaksi eri toimituserän naftaa, jotta voitaisiin todeta eri naftan vaikutusta MTBE-piikin erottumiseen ja kvalitatiiviseen analysointiin. Valmistettiin naftanäyte ja kaksi samaiseen naftaan tehtyä MTBE-lisäysliuosta. Nafta ja lisäykset sisältävät liuokset analysoitiin kaasukromatografilla (kuva 33).



Kuva 33. Nafta- ja lisäysliuosten vertailukromatogrammi.

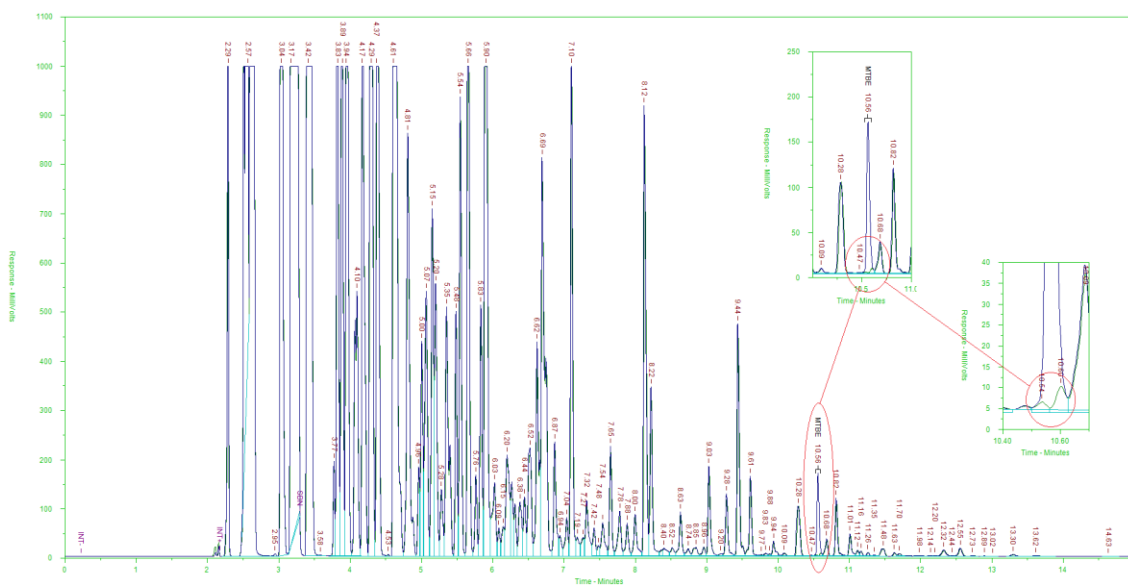
MTBE-piikki kyettiin tunnistamaan n. 12.9 min:n kohdalle (kuva 33). Huomattiin kuitenkin MTBE:n retentioajan muuttuneen standardiin verrattuna melkein puoli minuuttia, mikä voi vaikuttaa paljonkin tulosten tarkastelussa ottaen huomioon naftan sisältämän MTBE:n hyvin pienet pitoisuudet, naftan koostumuksen vaihtelun ja useiden hiilivety-yhdisteempiikkien retention lähellä MTBE:tä.

Neljällä eri lämpötilaohjelmalla suoritettiin gradienttiaojoja kaasukromatografilla naftanäytteestä ja samasta naftasta, johon on lisätty puhdasta MTBE:tä piikin tunnistamiseksi. Tavoitteena oli seurata MTBE-piikin liikettä gradienttiaojon muuttuessa ja sen mahdollista parempaa erottumista hiilivety-matriisista.

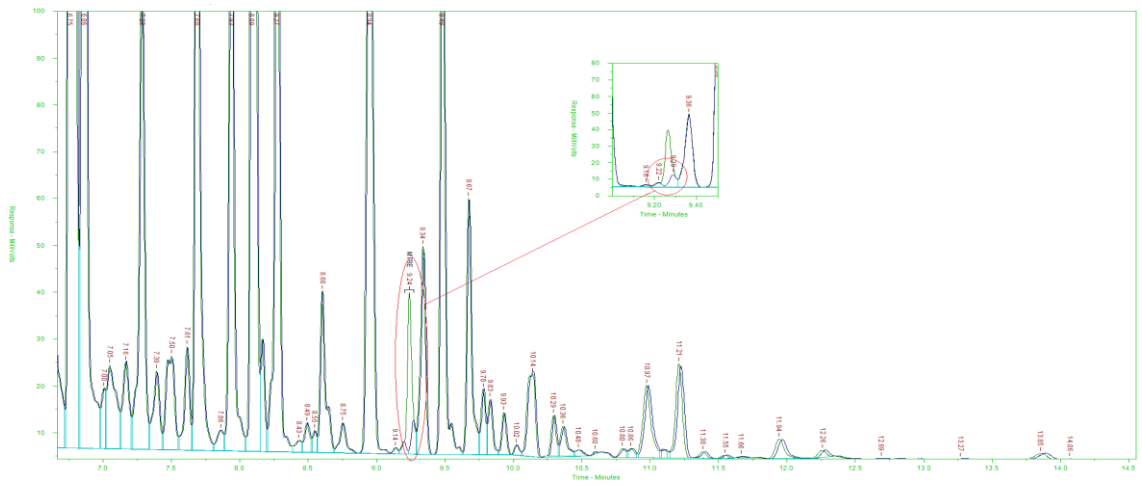
Taulukko 20. Gradienttiaojo ja MTBE-piikin retentio

	Alkulämpötila	Alkulämpötilan kesto	Gradientti	Loppulämpötila	MTBE-retentio
AJO 1	60 °C	2 min	25 °C/min	200 °C	10,56 min
AJO 2	80 °C	2 min	15 °C/min	200 °C	9,24 min
AJO 3	100 °C	2 min	15 °C/min	200 °C	7,98 min
AJO 4	130 °C	0 min	200 °C	4,06 min	

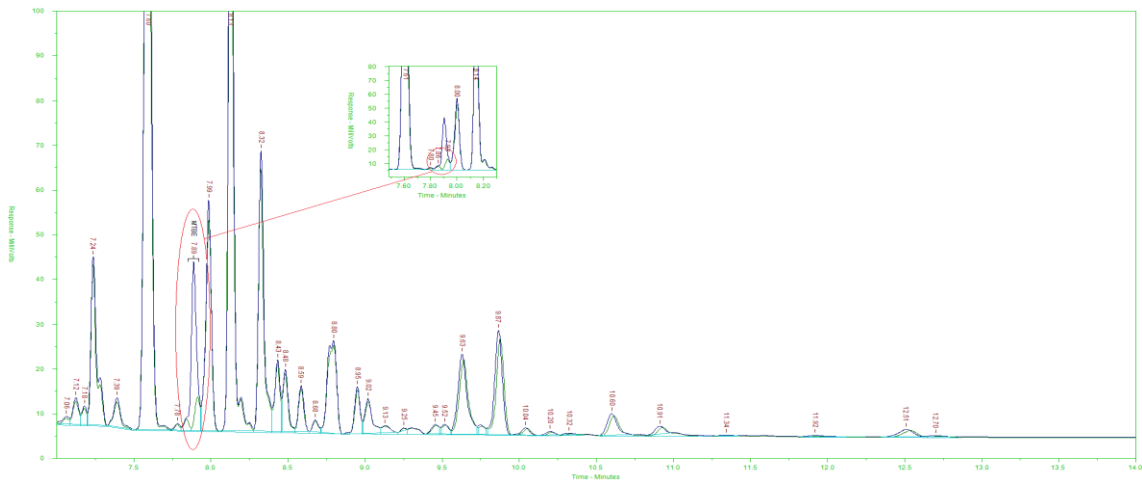
Analyysit suoritettiin taulukon 20 mukaisin lämpötilaohjelmien parametrein. Ajoista (kuvat 34 – 37) tuli valita paras lämpötilaohjelma sekä MTBE:n erottumisen, että analyysin pituuden mukaan. Kromatogrammeihin merkittiin MTBE:n paikka zoomauksineen.



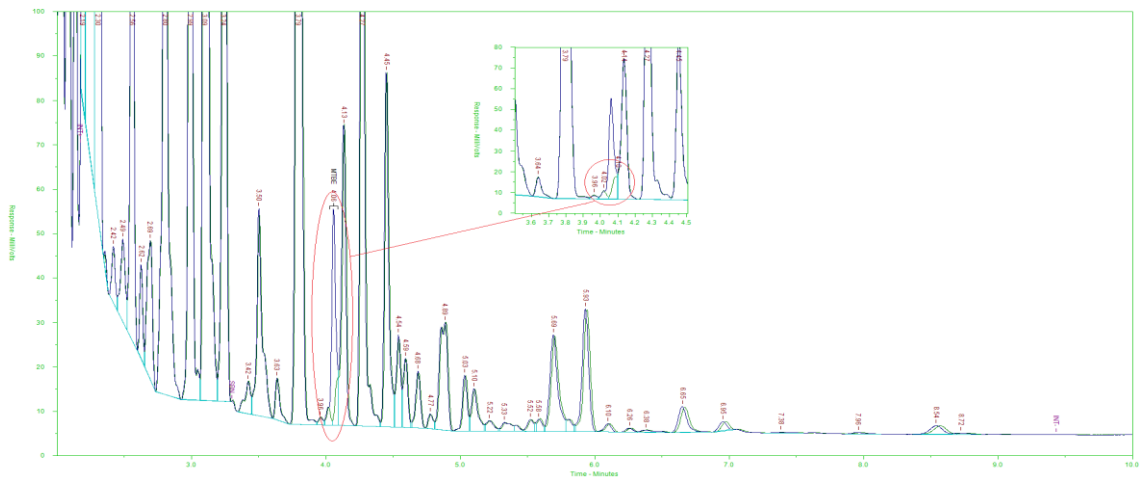
Kuva 34. Ajo 1.



Kuva 35. Ajo 2.



Kuva 36. Ajo 3.



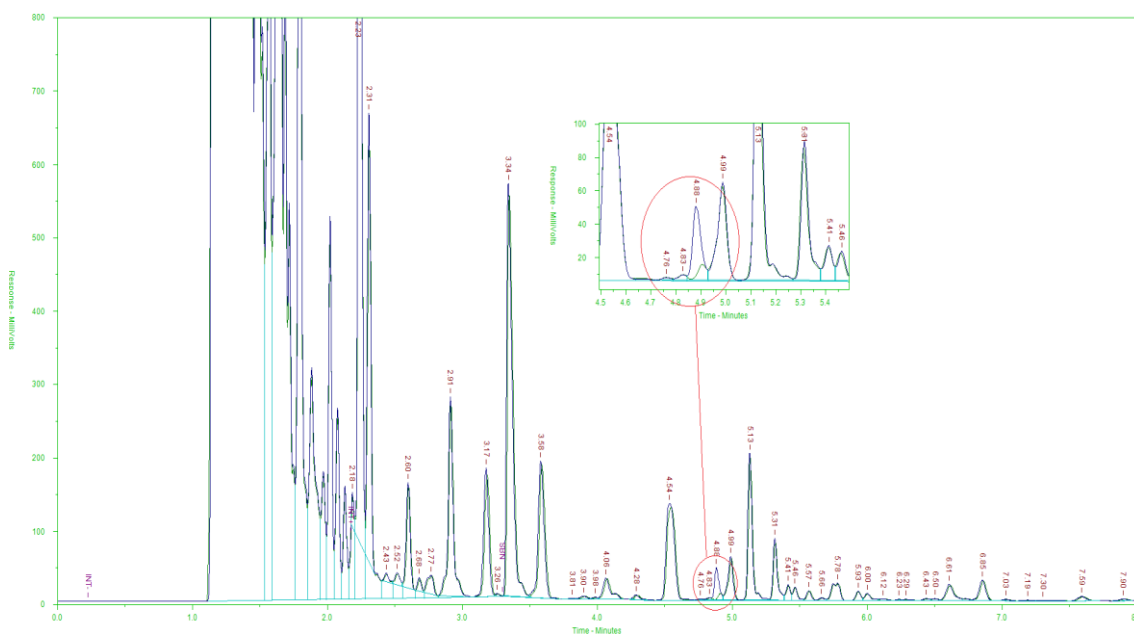
Kuva 37. Ajo 4.

Todettiin neljännen gradienttijaon olevan paras MTBE:n erottumisen suhteen. Muokattiin gradienttijaio-ohjelmaa siten, että MTBE-piikin erottumisen kohdilla tapahtuisi nopea lämpötilan nousu, jotta piikki saataisiin mahdollisesti erottumaan muista piikeistä.

Taulukko 21. Viimeinen gradienttijaio ja lämpötilaohjelma.

	Alku	Aika	Gradientti 2min	Lämpötila 2 min	Aika	Gradientti	Loppu
AJO 5	130 °C	0 min	15 °C/min	160 °C	4 min	30 °C/min	200 °C

Kokeiltiin, erottuisiko MTBE paremmin gradienttijaolla, jossa lämpötila pysyy tasaisena MTBE-piikin oletettuun retentioon asti, minkä jälkeen alkaisi tiheämpi lämpötilan nousu (taulukko 21).



Kuva 38. Ajo 5.

Kuvassa 38 vihreällä viivalla piirretty kromatogrammi on pelkän naftan kromatogrammi ilman MTBE-lisäystä. MTBE:n retentioajaksi saatiin 4,88 min.

Puhtaassa naftassa MTBE-piikki erottuu oikeanpuoleisen piikin kyljessä. Myös vasemmalla puolella näkyy hyvin lähellä pienempi piikki (kuva 38).

8 Päätelmät ja pohdinta

Oksygenaattimenetelmän laajenuksessa haasteena oli standardikaasun pitkä toimitus- ja stabiloitumisaika, joka viivästytti työn suoritusta. Kun standardikaasu oli valmiina käytettäväksi, työ oli tehokasta. Suurena apuna oli ohjaavan opettajan tietotaito standardikaasun käsittelystä virheiden välttämiseksi.

Työssä otettiin suuri haaste vastaan MTBE:n analyysimenetelmän kehittämisessä. Oli tiedossa työn haasteellisuus, sekä kaasukromatografiseen laitteistoon kohdistuva rasitus ja siitä aiheutuvat ongelmat. Menetelmän kehityksessä otettiin ohjenuoraksi tarkka muuttujien kontrollointi ja pyrittiin etenemään askel kerrallaan. Jo työn alkuvaiheessa todettiin menetelmän kehityksen todennäköisesti epäonnistuvan, sillä haasteellisille näytematriiseille löydettiin useita spesifioituja laitteita markkinoilta. Lisäksi työn edetessä kolonnien käyttäytyminen ja MTBE:n huono erottuminen antoi viitteitä heikosta kehitystuloksesta. Menetelmää olisi kuitenkin mahdollista kehittää eteenpäin ottaen huomioon tässä työssä saatu informaatio.

8.1 Oksygenaattimenetelmän laajennus

Menetelmän laajennus oksygenaattipainotteiseksi kaupallisen standardin avulla onnistui. Yhdisteet erottuivat ja ne saatiin tunnistettua malliaineiden avulla. Menetelmällä voidaan nyt analysoida neljän yhdisteen sijaan kahtatoista yhdistettä, joiden pitoisuutta petrokemiallisessa prosessissa tulee seurata.

Toistoanalyysillä onnistuttiin määrittämään petrokemian laadunvalvontalaboratoriossa päivittäisissä analyyseissa käytettävät faktorit.

DME:n kohdalla keskihajonnaksi saatiin kohtalaisen korkea lukema, mikä voi johtua kaasun epätasapainoisesta jakaantumisesta höyrystämisvaiheessa. DME on hyvin helposti haihtuva ja kevyt verrattuna muihin analysoitaviin yhdisteisiin. Tämä voi aiheuttaa hajontaa standardikaasun ja näytteiden tuloksissa. Kaasun paremmalla stabiloimisella tai useammilla toistoanalyysillä voitaisiin päästä parempiin tuloksiin kyseisen yhdisteen kohdalla.

8.2 MTBE:n analysointi naftasta nestesyöttönä

MTBE:n analyysia ei onnistuttu kehittämään suoraan naftanäytteestä ilman näytteenkäsittelyä samalla laitteella laajennetun oksygenaattimenetelmän kanssa toimivaksi.

Nestesyöttöä Lowox-kolonneihin tutkiessa huomattiin sen olevan mahdollista, kuitenkin hyvin epävarmaa. Nafta on jokaisen toimituserän mukaan muuttuva näytematriisi, joka tuo suoraan analyysiin nestemäisestä näytteestä hyvin paljon epävarmuutta, kun määritettävä yhdiste ei erotu hyvin ja pitoisuudet ovat hyvin pieniä.

Kokeiluissa huomattiin, ettei MTBE:tä saada riittävän erilleen viereisistä piikeistä ja MTBE retentoituikin aina jonkin piikin kyljessä tai alla. Lowox-kolonnin pituuden kaksinkertaistaminen auttoi, mutta ei tarpeeksi. Lowox-kolonnin lisäksi kokeiltiin myös Zebron Wax-kolonnina esikolonnina, mutta mitään merkittäviä tuloksia ei saatu aikaan.

Kolonneihin kohdistui paljon räsitusta nestesyötön ja likaisen näytematriisin vuoksi. Se huomattiin päivittäin tehdyillä tyhjillä ajoilla, joissa kromatogrammien pohjaviivat olivat hyvin epästabiileja. Tämä olisi voinut aiheuttaa päivittäisten kaasumaisten näytteiden analysoinnissa virheellisiä tuloksia, jos naftamenetelmä olisi yhdistetty laajennettuun oksygenaattimenetelmään.

MTBE-piikki kuitenkin onnistuttiin tunnistamaan ja sitä pystyttiin lämpötilaohjelman, sekä gradienttiajojen avulla liikuttelemaan. Splitsuhdetta säätämällä päästiin eroon useimmista häiritsevistä talttapääpiikeistä.

Kehitettyä menetelmää voisi käyttää MTBE:n analysoimiseen, mutta jo hyvin aikaisessa vaiheessa työtä huomattiin menetelmän heikko luotettavuus. Nykyisin käytettyä kiinteäfaasiuuttopuhdistuksen sisältämää MTBE:n analyysimenetelmää naftasta ei myöskään pidetä kovin luotettavana, mutta MTBE on siinä saatu eroteltua. Naftan hiilivety-matriisista tulisi siis päästä eroon erottumisvaiheessa, jotta MTBE saataisiin analysoidua.

Mahdollisuuksia MTBE:n analysoimiseen naftasta:

- naftanäytematriisin puhdistus hiilivedyistä vakioitavalla tekniikalla
- oikea kolonnyhdistelmä ja ajoparametrit
- oksygenaattien analysoimiseen spesifioitu kaasukromatografi
- Deans switch -tekniikan omaava kaasukromatografi.

MTBE tulisi kyetä analysoimaan mahdollisimman nopeasti, tarkasti ja yksinkertaisesti. Monissa luetelluissa asioissa tulevat analyysiaika ja kustannukset vastaan, eikä analyysiä mielellään suoritettaisi kovin pitkäkestoisen ja epätarkan näytematriisin puhdistuksen kera.

Tutkiessani mahdollisia analyysitekniikoita likaisille näytematriiseille, löysin julkaisun liittyen Deans switch -tekniikkaan, joka mahdollistaisi MTBE:n, sekä minkä tahansa kvalitatiivisesti tunnistetun yhdisteen erottumisen ja pitoisuuden määrittämisen nopeasti ja varmasti myös monimutkaisista näytematriiseista. [23.]

Tekniikan käyttöön vaadittavat laitteet ovat kustannuksiltaan sen verran suurta luokkaa, ettei petrokemian laboratorioon vielä ole mahdollista niitä hankkia. Tosin tulevaisuudessa tämä voisi olla mahdollista ja kyseiselle tekniikalle löytyisi laboratorion päivittäisissä analyyseissa monia applikaatioita, jotka vähentäisivät näytteenkäsittelyä monimutkaisissa matriiseissa ja parantaisivat analyysien tarkkuutta, sekä nopeutta.

Lähteet

1. Borealis Polymers Oy kotisivut. 2017. Verkkodokumentti.
<<http://www.borealisgroup.com/porvoo/>> Luettu 21.11.2016.
2. EIA. MTBE, Oxygenates and motor gasoline. 2000. Verkkodokumentti.
<<https://www.eia.gov/outlooks/steo/special/pdf/mtbe.pdf>>
Luettu. 13.2.2017.
3. Honkanen, Tomi. 2015. MTBE:n määrittäminen naftasta: Menetelmän kehitys. Opinnäytetyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
4. USGS. 2001. MTBE and other volatile compounds. Verkkodokumentti.
<<https://pubs.usgs.gov/fs/fs10501/pdf/fs10501.pdf>> Luettu. 10.12.2016.
5. SYKE. 2009. MTBE ja TAME pohjavesiriskinä Suomessa. Verkkodokumentti.
<https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38015/SY29_2009_MTB_E_ja_TAME_pohjavesiriskina_Suomessa.pdf?sequence=1>
Luettu 23.2.2017.
6. ETIP Bioenergy. 2017. ETBE. Verkkodokumentti.
<<http://www.biofuelstp.eu/etbe.html>> Luettu 23.3.2017.
7. Sarpong, Richard. 2013. Diethyl ether. Kemikaalikortti.
8. Chemra. Fuel ethers. 2016. Verkkodokumentti.
<<http://www.chemra.com/catalysis/fuel-ethers.html>> Luettu 14.1.2017.
9. Methanol institute. 2017. About methanol. Verkkodokumentti.
<<http://www.methanol.org/about-methanol/>> Luettu 14.4.2017.
10. Transparency Market Research. 2017. Propanol Market. Verkkodokumentti. <<http://www.transparencymarketresearch.com/propanol-market.html>> Luettu 14.4.2017.
11. TTL. 2015. Asetonin OVA-ohje. Verkkodokumentti.
<<http://www.ttl.fi/ova/asetoni.html>> Luettu 12.11.2016.
12. Opetushallitus. 2017. Kromatografiset menetelmät. Verkkodokumentti.
<http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-2_kromatografiset_menetelmat.html> Luettu 3.4.2017.

13. Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2000. Laboratorion analyysitekniikka. 3. painos.
14. Opetushallitus. 2017. Kaasukromatografia. Verkkodokumentti. <http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html> Luettu 9.3.2017.
15. Bhanot, Deepak. 2014. Why capillary columns are preferred over packed columns in gas chromatography. Verkkodokumentti. <<http://lab-training.com/2014/04/17/why-capillary-columns-are-preferred-over-packed-columns-in-gas-chromatography/>> Luettu 9.3.2017.
16. Agilent. Capillary GC columns. 2016. Verkkodokumentti. <<https://www.chem.agilent.com/cag/cabu/capgccols.htm>> Luettu 25.11.2016.
17. Merck. 2017. How to choose a capillary column. Verkkodokumentti. <<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/gas-chromatography/column-selection.html>> Luettu 30.11.2016.
18. Klee, Matthew. 2017. The Flame Ionization Detector. Verkkodokumentti. <<https://www.sepscience.com/Techniques/GC/Articles/208-/GC-Solutions-11-The-Flame-Ionization-Detector>> Luettu 1.5.2017.
19. Janssen, Hans-Gerd. 2017. GL Sciences. GC injections manual. Verkkodokumentti. <<https://www.glsciences.eu/optic/gc-injections-manual.pdf>> Luettu 1.5.2017.
20. Kemin lyseon lukio. 2014. Dietyylieetterikuva. Verkkodokumentti. <<https://peda.net/kemi/kemin-lyseon-lukio/oppaineet2/kemia/k1ijek/arksto-ke-1/o1k22/eke122/liitteet/kuvat2/kuvat-lukuun-2/aje/dietyylieetteri>> Luettu 21.3.2017.
21. Wikiwand. Etyylitertiääributyylieetterin kolmiulotteinen malli. 2017. Verkkodokumentti. <<http://www.wikiwand.com/fi/Etyylitertiääributyylieetteri>> Luettu 21.3.2017.
22. Christie, William W. 1989. Gas Chromatography and lipids.
23. Agilent Technologies. 2013. Capillary flow technology : Deans Switch.

Katalyyttimyrkyt

Catalyst Poisons

Bulk Polytest Poison	Poison Level (ppm by wt) For Designated Effect					
	Mileage Loss			X.S. Gain 1 unit	MF Loss 33%	MF Gain 33%
	5%	10%	20%			
Propylene Oxide	0,005	0,01	0,02			
Carbon Monoxide	0,006	0,017	0,039			
Arsine	0,01	0,018	0,035	0,5		0,2
Phosphine	0,007	0,019	0,036	1		0,11
Carbonyl Sulfide	0,08	0,16	0,47	6		5
Acetonitrile	0,1	0,2	0,4	1		8
Palladium Act	0,38	0,62	1,2		0,5	
Ethylene Oxide	0,58	0,66	0,74	2,3		
Cyclopentadiene	0,5	0,9	2,3		2	
Acetylene	2	3	7	25		
Hydrogen Sulfide	2,8	3,4	4,6	1,7		3,5
Iron(III) AA	2	4	6,4		2	
Ammonia	3	5	10			
Water	3	5	10	5		13
Pentyne - 1	2	5	13	350	50	
Allene	3	6	12	50		
Butadiene - 1,2	3,5	7	18			
Methylacetylene	5	7	11		40	
Pentyne - 2	3	7	18			200
Furan	6	12	22			
Vinylacetylene	6	12	26		75	
Ethyl Mercaptan	6	12	37			
Methyl Mercaptan	8	12	25			
Oxygen	6	12	20			
Carbon Dioxide	8	12	21	32		
Nickel, Raney	10	30	50		10	
Isopropanol	10	40	70	300		
Butadiene - 1,3	30	54	126	200		
Methanol	35	55	90	150		
Dimethylformamide	39	57	85	15		20
Pentadiene - 1,3	45	80	230			1000
Diethylamine	40	84	175			
Acetone	50	90	137	180		
Nickel, Powder	100	100	100	100	85	
Zinc (II) AA, H2O	100	120	160			
Copper (II) AA, H2O	80	130	200	60		
Hydrogen Chloride	130	148	195	27		35
Isoprene	50	190	830			
Iron Oxide	200	200	500			220
Zinc Oxide	120	320	500			
Lead Oxide & Alumina			500			
Copper (II) Oxide	200	600				
Iron, Powder	500					
Benzene	1000	1000	1000			
Butene - 2, CIS	2000	4000	10000			
Cyclopropane			15000			

BOC-2639277 standardikortti

CERTIFICATE OF CALIBRATION							
GRAVIMETRIC HYDROCARBON STANDARD							
Component	Nominal Concentration	Certified Concentration				Analysis Technique	
Butanol tert (2methyl propan2ol)	20.0 ppm	20.1 +/-	0.5			Gas Chromatography - Flame Ionisation Detector	
Propanol 2- (isopropyl alcohol)	20.0 ppm	20.5 +/-	1.1				
Tertiary amyl ethyl ether	20.0 ppm	20.0 +/-	1.0				
Ethanol	20.0 ppm	20.2 +/-	0.6				
Tertiary amyl methyl ether	20.0 ppm	20.6 +/-	1.1				
Acetonitrile	30.0 ppm	28.9 +/-	1.5				
Methanol	30.0 ppm	30.1 +/-	1.2				
Ethyl tert-butyl ether	20.0 ppm	20.2 +/-	0.5				
Acetone	30.0 ppm	30.5 +/-	0.7				
Methyl tert-butyl ether	30.0 ppm	30.0 +/-	1.5				
Diethyl ether	20.0 ppm	19.9 +/-	0.4				
Dimethyl ether	20.0 ppm	20.6 +/-	0.5				
Propylene	Balance	Balance					

Concentrations are Mole Fractions

Standard is certified on the basis of gravimetry in accordance with ISO 6142 with analytical validation.

Number: 133068 Production Order Number: 2639277

BOC A Member of The Linde Group