

Tomi Honkanen

MTBE:n määrittäminen naftasta: Menetelmän kehitys

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Laboratorioanalyttikko (AMK)
Laboratorioalan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
30.11.2015

Tekijä(t) Otsikko	Tomi Honkanen MTBE:n määrittäminen naftasta: Menetelmän kehitys
Sivumäärä Aika	46 sivua + 3 liitettä 30.11.2015
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Ohjaaja(t)	Laboratoriomestari Petri Orrainen Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Borealis Polymers Oy:n petrokemian laadunvalvontalaboratoriossa Porvoossa.</p> <p>Metyylitertiäaributyylieetteriä eli MTBE:tä analysoidaan naftasta, koska se ei ole petrokemian prosesseissa toivottu yhdiste. Naftanäytteet esikäsitellään kiinteäfaasiuuttokolonnissa ja MTBE-pitoisuus määritetään GC-FID:llä sisäisen standardin menetelmällä. Menetelmällä analysoitujen näytteiden tulosten välillä on ollut suurta hajontaa niin saman tekijän kuin eri tekijöidenkin välillä. Tämän työn tavoitteena oli kehittää menetelmää toistettavammaksi.</p> <p>Työssä selvitettiin erilaisten näytteen esikäsitelymenetelmien ja kaasukromatografisten parametrien vaikutukset analysoituun MTBE-pitoisuuteen. Näytteen esikäsitelyn osalta selvitettiin kiinteäfaasiuuton uuttomenetelmän muuttujien vaikutukset analysoituun MTBE-pitoisuuteen sekä laimentamisen ja vesiin käyttökelpoisuus näytteen esikäsitelymenetelmänä. Kaasukromatografisen analyysin osalta selvitettiin lähes kaikkien muutettavissa olevien parametrien vaikutukset MTBE:n erottumiseen.</p> <p>Näiden selvitysten perusteella havaittiin, että tulosten hajontaan vaikuttavat MTBE:n kanssa samankaltaiset yhdisteet, joita ei käytössä olleilla välineillä saatu täysin erottumaan toisistaan. Mittaustulosten perusteella tehtyjen havaintojen avulla vakioitiin MTBE:n analysoimiseksi sellainen menetelmä, jolla saadaan tulos, mitä tutkittava näyte korkeintaan sisältää MTBE:tä. Tämä pätee siinä tapauksessa, että sisäisenä standardina käytettävä 1-propanoli ja MTBE käyttäytyvät samalla tavalla kiinteäfaasiuuttokolonnissa.</p>	
Avainsanat	Kiinteäfaasiuutto, GC-FID

Author(s) Title	Tomi Honkanen Determination of MTBE from naphta: Development of the method
Number of Pages Date	46 pages + 3 appendices 30 November 2015
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Petri Orrainen, Laboratory Technician Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>This thesis carried out at the petrochemical quality control laboratory of Boralis Polymers ltd's in Porvoo.</p> <p>Methyltertbutylether or MTBE analyzed from naphta because it is not desired compound in petrochemical processes. Naphta samples pretreated in solid phase extraction column and MTBE content analyzed by GC-FID using internal standard method. Samples analyzed by the method there has been major deviation in results between same author as different authors. Objective to this work was to develop the method more repeatable.</p> <p>This thesis investigated effects of different methods of sample preparation and gas chromatographic parameters of analyzed MTBE concentration. The sample pretreatment studied solid phase extraction method's variable effects of MTBE concentration. Also studied possibility to use dilution or water extraction in sample preparation method. As regards of gas chromatographic analysis examined nearly all the modifiable parameters effects about MTBE seperation.</p> <p>Based on these studies it was found that the deviation of results influence similar compounds as MTBE, which could not be completely seperated by existing tools. On the basis of measurement results were standardized method which provides result to the test sample up to contain MTBE. This is true in the case of MTBE and 1-propanol used as internal standard act same way in solid phase extraction.</p>	
Keywords	Solid phase extraction, GC-FID

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
1.1	Metyylitertiääributyylieetteri	2
1.2	Nafta	3
2	Näytteenkäsittely	4
2.1	Kiinteäfaasiuutto	4
2.2	Uuttaminen	5
2.3	Laimentaminen	6
3	Kromatografia	6
3.1	Kaasukromatografia	7
3.2	Kaasukromatografialaitteisto	8
3.2.1	Injektori ja injektointitekniikat	9
3.2.2	Kolonnit	10
3.2.3	Kolonniuuni	12
3.2.4	Detektori	13
3.3	Tulosten laskeminen	14
3.3.1	Ulkoinen standardi	15
3.3.2	Sisäinen standardi	15
4	Kaasukromatografisten parametrien vaikutukset yhdisteiden erottumiseen	16
4.1	Lämpötila	16
4.1.1	Injektorin lämpötila	16
4.1.2	Kolonniuunin lämpötila	16
4.1.3	Kolonniuunin lämpötilaohjelma	17
4.1.4	Detektorin liekin lämpötila	17
4.2	Kantokaasun virtausnopeus	17
4.3	Jakosuhteet ja injektio-tilavuus	18
4.4	Mittausohjelma	19
5	Menetelmän kehitys: työn suoritus	19
5.1	Metyylitertiääributyylieetterin ja ISTD:n välisen yhteyden määrittäminen	19
5.2	Näytteet	21

5.3	Kaasukromatografian toistettavuuden tarkistaminen	22
5.4	Kiinteäfaasiuutto	23
5.4.1	Huuhtelu	23
5.4.2	Uuttometanolin määrä	25
5.4.3	Homogenisointi	26
5.4.4	Sisäisen standardin määrä	27
5.4.5	Laimentaminen	28
5.5	Headspace	29
5.5.1	Vesiuutto	30
5.5.2	Kiinteäfaasiuutto + headspace	31
5.6	Kaasukromatografisten parametrien muutokset	31
5.6.1	Kolonninkäyttöönnotto	33
5.6.2	Kantokaasun virtausnopeus	34
5.6.3	Kolonnin lämpötilaohjelma	35
5.6.4	Jakosuhteet ja injektioilavuus	38
5.6.5	Iso-oktaanilla laimentaminen	39
6	Johtopäätökset	42
6.1	Yhteenveto	42
6.2	Kiinteäfaasiuutto	42
6.3	Kaasukromatografisten parametrien muutokset	43
6.4	Vaihtoehtoiset analyysitavat	43
6.4.1	Headspace	43
6.4.2	Kaasukromatografia-massaspektrometria	43
6.4.3	Kolonninkäntötekniikka	44
6.4.4	Tislaus	44
	Lähteet	45
	Liitteet	
	Liite 1. MTBE:n määrittäminen naftasta	
	Liite 2. Standardikortti	
	Liite 3. Determination of methyl tert-butyl ether in Chinese fuels by gas chromatography	

Lyhenteet

GC	Kaasukromatografi (gas chromatography)
FID	Liekki-ionisaatiodektonori (flame-ionizationdetector)
MTBE	Metyylitertiääributyylieetteri
ISTD	Sisäinen standardi (internal standard)
GLC	Kaasu-nestekromatografia (gas liquid chromatography)
GSC	Kaasu-kiinteäainekromatografia (gas-solid chromatography)
WCOT	Wall coated open tube
SCOT	Support coated open tube
PLOT	Porous layer open tube
FID	Liekki-ionisaatiodektonori (flame ionization detector)
TCD	Lämmönjohtokykydektonori (thermal conductivity detector)
ECD	Elektroninsieppausdektonori (electronic capture detector)
FPD	Liekkifotometrinendektonori (flame photometric detector)
NPD	Typpifosforidektonori (nitrogen-phosphorus detector)

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Borealis Polymers Oy:n Porvoon tuotantolaitoksen petrokemian laadunvalvontalaboratoriossa. Borealis on suuri kansainvälinen kemianalan yritys, jolla on toimipaikkoja ympäri Eurooppaa ja Etelä- sekä Pohjois-Amerikassa. Porvoon tuotanto

laitoksen tuotteisiin kuuluvat polyeteeni ja polypropeenimuovit sekä erilaiset hiilivedyt, muun muassa fenoli, asetoni ja butadieeni. Laadunvalvontalaboratorio seuraa näiden tuotteiden ja reaktioiden välituotteiden laatua.

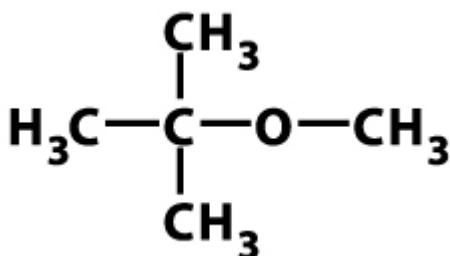
MTBE on ympäristölle ja petrokemian prosesseille haitallinen yhdiste. Hajotessaan se muodostaa hiilidioksidia ja hiilimonoksidia, jotka eivät ole toivottuja yhdisteitä. Pohjavee-teen pääsevä MTBE pilaa veden laadun jo pienissä pitoisuuksissa. Tämän takia sitä analysoidaan naftasta. Naftanäytteet esikäsitellään kiinteäfaasiuutolla, jonka jälkeen MTBE-pitoisuus määritetään GC-FID:lla sisäisen standardin menetelmällä.

Menetelmällä analysoitujen naftanäytteiden MTBE-pitoisuuksien tuloksissa on esiintynyt suurta hajontaa. Samasta näytteistä tehtyjen rinnakkaisnäytteiden tulokset ovat poikenneet toisistaan huomattavasti. Tulosten poikkeamisen ajateltiin johtuvan pääosin näytteenesikäsittelystä, sillä uuttomenetelmää ei ole vakioitu.

Työn tarkoituksena oli selvittää näytteen esikäsittelyn muuttujien vaikutukset analysoituun MTBE-pitoisuuteen ja tämän seurauksena vakioida analyysin lopputuloksen kannalta optimaalisimmat olosuhteet. [1.]

1.1 Metyylitertiääributyylieetteri

Metyylitertiääributyylieetteri on haihtuva ja helposti syttyvä orgaaninen yhdiste. Kuvassa 1 on esitetty MTBE:n rakennekaava.



Kuva 1. Metyylitertiääributyylieetterin rakennekaava

MTBE on normaaliolosuhteissa olomuodoltaan väritön neste. Orgaanisena yhdisteenä se liukenee toisiin orgaanisiin yhdisteisiin ja osittain veteen. MTBE:tä voidaan valmistaa metanolin ja 2-metyylipropreenin katalysoidulla reaktiolla. Taulukossa 1 on esitetty MTBE:n kemialliset ominaisuudet.

Taulukko 1. Metyylitertiääributyylieetterin kemialliset ominaisuudet

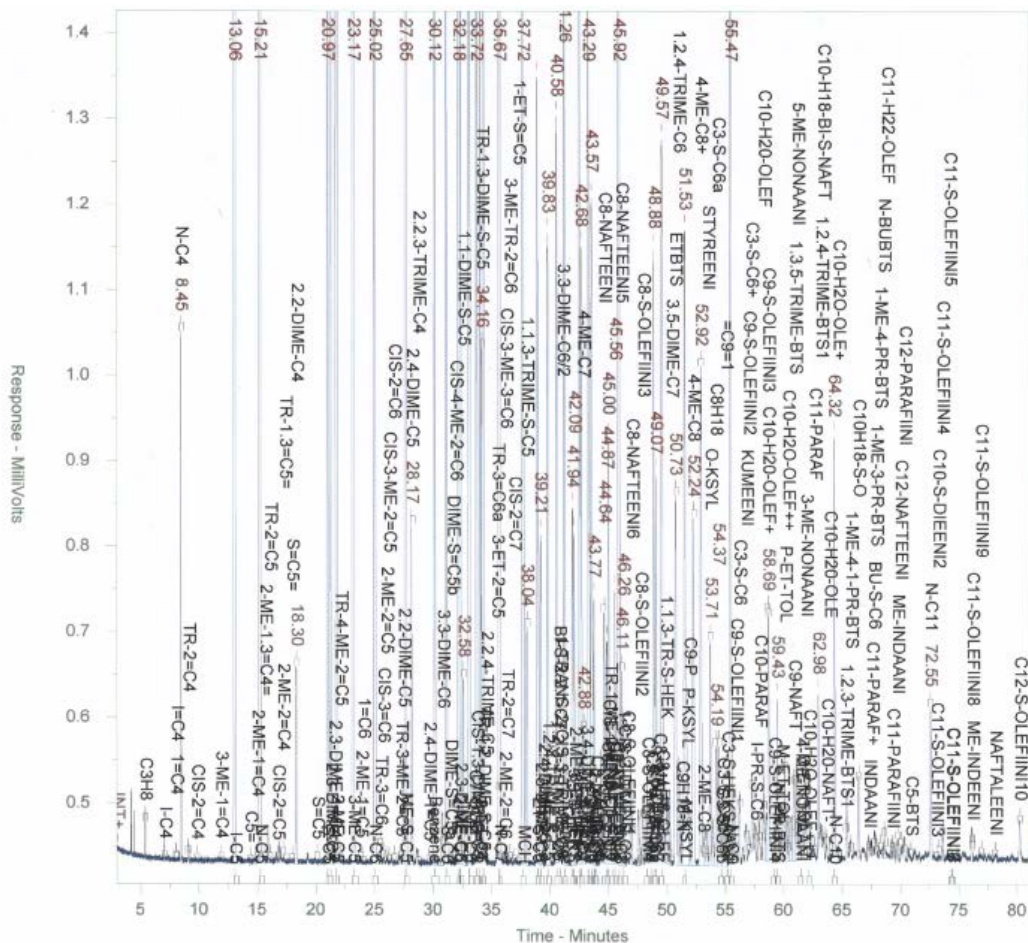
Kemiallinen kaava	C ₅ H ₈ O
Moolimassa	88,15 g/mol
Tiheys	0,7404 g/cm ³
Sulamispiste	-109 °C
Kiehumispiste	55,2 °C
Liukeneminen veteen	42 g/l

MTBE on oxygenaatti, sitä käytetään bensiinin valmistuksessa lisäaineena nostamaan sen oktaanilukua. Se on korvannut tässä tarkoituksessa aiemmin käytetyn haitallisen tetraetyylilyijyn. MTBE ei ole myrkyllistä, mutta se on ongelmallinen ympäristölle. Ympäristöön päästessään MTBE kevyenä osittain veteen liukenevana hiilivetynä, läpäisee maan sedimenttikerroksen ja pääsee pohjaveteen, jolloin se pilaa veden laadun jo muutamana ppm:n pitoisuudella. MTBE ei hydrolysoitu, eli ei hajoa vedessä, vaan se on ilmakemiallisesti hajoava yhdiste.

MTBE:n pitoisuuksia naftasta analysoidaan, koska se varsinkin suurempina pitoisuuksina on ongelmallinen petrokemian prosesseille. MTBE:n hajoamistuotteet hiilidioksidi ja hiilimonoksidi eivät ole prosesseihin toivottuja yhdisteitä. [2; 3.]

1.2 Nafta

Nafta on maaöljystä tislaamalla erotettu jalostustuote. Nafta koostuu maaöljyn tavoin hiilivedyistä ja muista orgaanisista yhdisteistä. Sitä käytetään öljynjalostuksen tarpeisiin erilaisten hiilivetyjen valmistukseen. Kuvassa 2 on esitetty kromatogrammi naftan kokonaishiilivetyanalyyseistä GC-FID-laitteistolla.



Kuva 2. Naftan kokonaishiilivety kromatogrammi GC-FID:llä

Kuvan 2 kromatogrammista havaitaan, että nafta sisältää suuren määrän erilaisia yhdisteitä. Naftan laatu ei ole tasaista, vaan se vaihtelee hyvinkin paljon erien välille. Määri-

tyksissä käyttämämme nafta koostui pääosin C5- ja C6 hiilivedyistä. Yksittäisen yhdisteen analysoiminen suuren samankaltaisen yhdistejoukon keskeltä on haastavaa ja vaatii selektiivisen analyysimenetelmän. [3; 4.]

2 Näytteenkäsittely

Näytteet tulee usein esikäsitellä ennen varsinaista analyysiä. Näytteenkäsittelyn tarkoituksena on yleensä poistaa näytteestä analyysiä häiritsevää matriisi tai konsentroida tutkittavaa yhdistettä, jotta sen pitoisuutta voidaan luotettavimmin analysoida.

Näytteenkäsittelytekniikka riippuu näytteen olomuodosta ja käytettävästä mittaustekniikasta. Optimaalisinta näytteenkäsittelymenetelmää valittaessa tulee tuntea hyvin yhdisteiden kemialliset ominaisuudet, sekä mittalaitteiden/menetelmien asettamat vaatimukset analyyseille. [3.]

2.1 Kiinteäfaasiuutto

Kiinteäfaasiuutto on näytteenkäsittelymenetelmä, jonka tarkoituksena on erottaa tutkitavat yhdisteet näytteen analysointia häiritsevästä taustasta. Se perustuu adsorbentin massan kykyyn sitoa yhdisteitä itseensä. Nestemäinen näyte uutetaan massan läpi, jolloin näytteestä halutut yhdisteet adsorboituvat massaan. Suurin osa näytteessä olevista komponenteista valuu massan läpi. Sopivaa liuotinta käyttämällä saadaan massaan adsorboituneet yhdisteet vapautettua. Kiinteäfaasiuutto suoritetaan pienessä putkessa, jonka pohjalla silikageelimassa sijaitsee. Kiinteäfaasiuuttokolonni on erilaisiin käyttötarkoituksiin. Kuvassa 3 on esitetty kiinteäfaasiuuttokolonni. [3; 5; 6.]



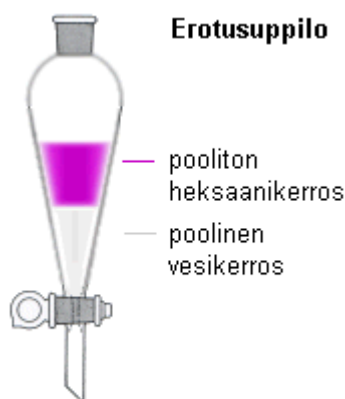
Kuva 3. Kiinteäfaasiuuttokolonni

2.2 Uttaminen

Uttaminen eli ekstraktio on kemiallinen eristysmenetelmä, jossa yhdisteet erotellaan toisistaan liukoisuus ominaisuuksien perusteella. Uttaminen tapahtuu kahden toiseensa liukenemattoman faasin välillä (poolinen ja pooliton). Faaseista riippuen voidaan puhua neste-nesteuutosta, neste-kiinteäuutosta (suodatus), kiinteä-nesteuutosta, kaasu-nesteuutosta ja neste-kaasu-uutosta (tislauk). Uttamista voidaan käyttää joko yhdisteen talteen ottoon tai puhdistamiseen.

Uuttotekniikkaa kannattaa käyttää sellaisissa tapauksissa, joissa tutkittava näyte sisältää paljon erilaisia yhdisteitä, mutta tutkittava yhdiste saadaan uuttamalla erotettua. Neste-nesteuutto suoritetaan erotussuppilossa, johon näyte- sekä uuttoliuos laitetaan. Näyte- ja uuttoliuos eivät saa liueta toisiinsa kokonaan vaan niiden tulee erottua eri faaseiksi. Erotussuppiloa ravistellaan, jonka jälkeen kerrosten annetaan erottua toisistaan. Poolittomat ja pooliset yhdisteet jakautuvat omiin faaseihin.

Nafta koostuu pääosin poolittomista, kevyistä hiilivedyistä, jotka liukenevat veteen huonosti. MTBE puolestaan liukenee osittain veteen. Uttamalla naftaa vedellä, saadaan MTBE liukenemaan vesifaasiin, kun taas suurin osa poolittomista hiilivedyistä jää poolittomaan naftafaasiin. Kuvassa 4 on esitetty faasien erottuminen. [5; 7.]



Kuva 4. Faasien erottuminen erotussuppilossa [8]

2.3 Laimentaminen

Yksinkertaisimmillaan näytteenkäsittely voi olla näytteen laimentaminen. Kaasukromatografinen analyysi on suhteellisen herkkä, suuret yhdistepitoisuudet vaikeuttavat analyysiä. Näytteen laimentaminen pienentää yhdisteiden pitoisuutta, joka helpottaa niiden erottumista, tunnistamista ja pitoisuuden määrittystä. Lisäksi laimeampien näytteiden käyttäminen kuormittaa vähemmän laitteistoa. Näytteitä laimentaessa on huomioitava, että näytteen tulee sekoittua kokonaan käytettävän liuottimen kanssa, liuotin ei saa reagoida näytteen kanssa eikä se saa sisältää tutkittavaa yhdistettä.

3 Kromatografia

Kromatografia on yleiskäsite monille kemian ja biokemian menetelmille. Sen avulla voidaan eristää, puhdistaa, määrittää ja tunnistaa yhdisteitä. Yhdisteiden väliset erot mahdollistavat kromatografisen erottelun. Yhdisteet poikkeavat kokonsa, sähkövarauksiensa, kemiallisten ja liukoisuus ominaisuuksiensa puolesta. Kromatografiassa on kaksi faasia; liikkuva faasi ja stationäärifaasi. Erottuminen perustuu yhdisteiden erilaisiin vuorovaikutuksiin näiden kahden faasin välillä. Kromatografia voidaan jaotella liikkuvan faasin perusteella, neste- ja kaasukromatografiaan. Sen lisäksi kiinteän faasin perusteella jaottelua voidaan jatkaa paperi-, ohutkerros-, ioni-, pylväs-, korkeapaine-, affiniteettikromatografiaan sekä geelisuodatukseen. [10, s. 140 – 142; 11, s. 1 – 8.]

3.1 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia perustuu aineen jakaantumiseen kahden eri faasin välille. Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on kaasua ja stationäärifaasina neste tai kiinteä aine. Stationäärifaasin olomuoto jaottelee kaasukromatografian kaasu- nestekromatografiaan (GLC, gas-liquid chromatography) ja kaasu-kiinteäainekromatografiaan (GSC, gas-solid chromatography). GLC on esimerkki partitiokromatografiasta ja GSC adsorptiokromatografiasta. Kaasu-nestekromatografia on huomattavasti laajemmin käytetty tekniikka kuin kaasu-kiinteäainekromatografia. Kaasukromatografian käyttöalue on hyvin laaja. Sillä on teoriassa mahdollista analysoida kaikki yhdisteet, jotka höyrystyvät hajoamatta käytössä olevalla lämpötila-alueella. Käytössä olevan lämpötila-alueen määrittää stationäärifaasin lämmönkestävyys. Mikäli yhdiste ei höyrysty käytössä olevalla lämpötila-alueella, mutta se halutaan kuitenkin analysoida kaasukromatografisesti, voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi derivointia. Derivoinnilla yhdiste muutetaan helpommin höyrystyvään muotoon. Se mahdollistaa sen analysoimisen kaasukromatografisesti.

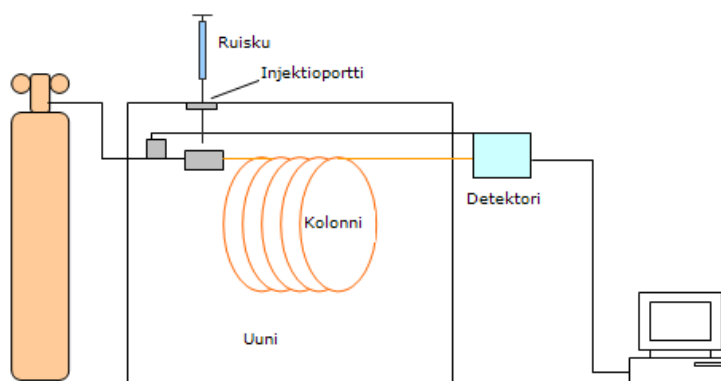
Kaasukromatografiassa erottuminen perustuu yhdisteiden erilaisiin höyrynpaineisiin ja liukoisuuksiin stationäärifaasiin. Kyseessä on siis jakaantumis- eli partitiokromatografia. Mitä helpommin yhdiste höyrystyy, sitä nopeammin se tulee ulos kolonnista. Useimmiten yhdisteet erottuvat kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä. Kuvassa 5 on esitetty käytössä ollut kaasukromatografi. [10, s. 183 – 184; 11, s. 21 – 36.]



Kuva 5. Agilent 6890+ -Kaasukromatografi

3.2 Kaasukromatografialaitteisto

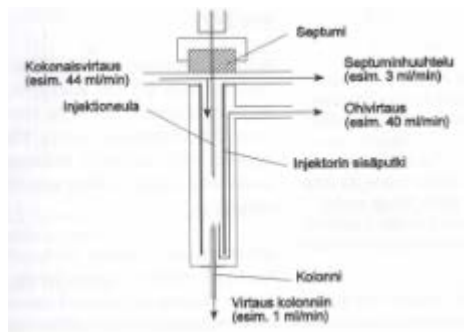
Kaasukromatografialaitteiston tärkeimmät komponentit ovat injektori, kolonni, kolonniuuni ja detektori. Kaasukromatografian rakenne on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Kaasukromatografian rakenne [12]

3.2.1 Injektori ja injektointitekniikat

Näyte syötetään kaasukromatografiin injektorin kautta. Näyte voidaan syöttää joko manuaalisesti injektoriruiskulla tai automaattisyöttäjän avulla. Näyte injektoidaan kuumaan injektoriin septumin läpi, jossa se höyrystyy välittömästi. Höyrystynyt näyte tai osa siitä, injektiotekniikasta riippuen, kulkeutuu kantokaasuvirtauksen mukana kolonniin. Kuvassa 7 on esitetty injektorin rakenne.



Kuva 7. Injektorin rakenne [10, s. 187]

Kaasukromatografiassa on käytössä muutamia erilaisia injektiotekniikoita. Tässä kuvatuina ovat jakoinjektio (split injection), suorainjektio (splitless injection), kolonniin injektio (on column injection) ja headspace-tekniikka.

Jakoinjektiota käytettäessä injektorin lämpötilan on oltava niin korkea, että koko näyte höyrystyy mahdollisimman nopeasti. Sopiva lämpötila on lähellä korkeimman kiehumispisteen omaavan yhdisteen kiehumispistettä. Jakuventtiili on injektoinnin aikana auki, jolloin suurin osa näytteestä menee kolonnin ohi. Split eli jakosuhteella tarkoitetaan jakuventtiilin kautta kulkevan kaasun ja kolonniin menevän kaasun suhdetta. Jakoinjektiota käytetään näytteille, joiden yhdistepitoisuudet ovat suuret, sekä näytteille, jotka sisältävät paljon yhdisteitä ("likaiset" näytteet).

Suoraa injektiota käytettäessä jakuventtiili on injektoinnin ajan ja hieman sen jälkeenkin kiinni. Menetelmä sopii hyvin laimeiden näytteiden analysoimiseen. Näyte kokonaisuudessaan kulkeutuu kolonnille, jossa se konsentroituu. Näytteen konsentroiminen voidaan suorittaa joko kylmäloukkutekniikalla tai liuotinloukulla.

- Kylmäloukkutekniikkaa käytettäessä injektoinnin aikana kolonnin lämpötila pidetään niin alhaisena, että näytteen sisältämät yhdisteet pidättyvät kolonnin alkupäähän. Injektion jälkeen kolonnin lämpötilaa aletaan nostamaan, yhdisteet alkavat kulkea kantajakaasun mukana kohti detektorin liekkiä. Tämä tekniikka sopii hyvin yhdisteille, joiden kiehumispiste on korkea.
- Liuotinloukkutekniikalla kolonnin alkulämpötila säädetään 20 – 30 °C matalammaksi kuin liuottimen kiehumispiste. Kolonniin kulkeutunut liuotin muodostaa nestekalvon kolonnin pinnalle ja toimii tilapäisenä stationäärifaasina mihin näyte on liuennut. Liuotin alkaa höyrystyä kolonnin alkupäästä ja helposti haihtuvat yhdisteet haihtuvat, kun taas korkeammalla höyrystyvät yhdisteet pidättyvät stationäärifaasiin. Yhdisteet erottuvat kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä.

Kolonniin injektiota käytettäessä näyte injektoidaan kokonaan suoraan kolonniin. Tämä injektointitapa sopii lämpöä huonommin kestäville yhdisteille, koska niiden ei tarvitse kestää kuin kolonnin lämpötila. Tämän tekniikan ongelmana on se, että se kuormittaa kolonnia enemmän kuin muut tekniikat.

Headspace on kaasukromatografinen injektio tekniikka, jolla voidaan analysoida höyrystyviä yhdisteitä kiinteistä tai nestemäisistä näytteistä. Tekniikalla tutkitaan erityisesti kevyitä, matalassa lämpötilassa höyrystyviä yhdisteitä. Menetelmän etuna on se, että näytteet voidaan analysoida suoraan ilman näytteenesikäsittelyä.

Tiiviiseen ampulliin laitettua nestemäistä tai kiinteää näytettä lämmitetään headspace-laitteiston uunissa. Kaasukromatografian kolonniin injektoidavan näytteen laite injektoidaa automaattisesti ampullin kaasufaasista. [10, s. 186 – 190; 11, s. 37 – 50.]

3.2.2 Kolonnit

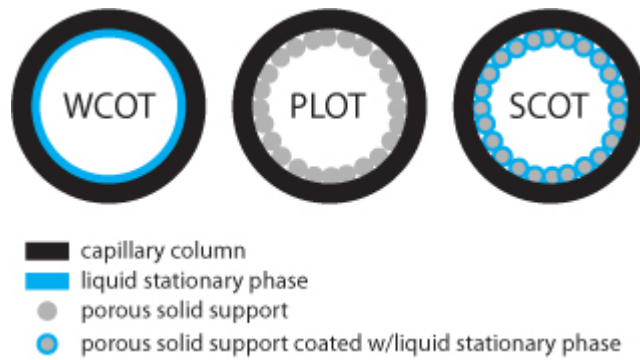
Kaasukromatografilaitteiston tärkein osa on kolonni. Kolonnissa analysoidut yhdisteet erottuvat toisistaan. Kolonnin sisähalkaisijan paksuus, kolonnin pituus, stationäärifaasin paksuus ja kemiallinen koostumus valitaan käyttötarkoituksen mukaan. Kromatografiakolonnit luokitellaan niiden täyttötavan perusteella pakattuihin ja avoputkikolonneihin.

Pakatut kolonnit on täytetty huokoisella ja hienojakoisella kantaja-aineella, jonka pinta on täytetty ohuella stationäärifaasikerroksella. Pakatut kolonnit voidaan jakaa preparatiivisiin ja analyttisiin kolonneihin niiden sisähalkaisijan perusteella.

- Preparatiivisia kolonneja käytetään näytteiden esikäsittelyyn. Niillä voidaan puhdistaa ja konsentroida yhdisteitä. Preparatiivisen kolonnin sisähalkaisija on tyypillisesti 10 – 25 mm.
- Analyttisiä kolonneja käytetään yhdisteiden analysoimiseen. Analyttisen kolonnin sisähalkaisija on tyypillisesti 2 – 8 mm. Pakattuja kolonneja käytetään pääosin nestekromatografiassa.

Avoputkikolonnit eli kapillaarikolonnit ovat teräksestä tai lasista valmistettuja kapillaari-putkia, joiden sisäpinnan peittää nestefaasi siten, että putken keskelle jää kapea aukko kantokaasu virtaukselle. Sisähalkaisija yleensä 0,1 mm – 1 mm. Avoputkikolonnit jaetaan 3 ryhmään kantaja-aineen perusteella.

- WCOT-kolonnit (wall coated open tube). Sisäpinta toimii kantaja-aineena. Näiden kolonnien kapasiteetti on hyvin pieni, joten niiden käyttöikä ja toimintakyky ylläpidetään alkupäähän sijoitettavalla virtauksen jakajalla. Useimmiten virtauksen jakaja sijaitsee injektorissa.
- SCOT-kolonnit (support coated open tube). Stationäärifaasi peittää kapillaarin seinään kiinnitetyn kiinteän aineen. Tällä tavoin sen kokonaispinta-ala saadaan mahdollisimman suureksi. Kapasiteetiltaan se on suurempi kuin WCOT-kolonneilla eikä välttämättä tarvitse erillistä virtauksen jakajaa.
- PLOT-kolonnit (porous layer open tube). Kapillaarin sisäseinään on kiinnitetty erittäin huokoista kantaja-ainetta, joka on peitetty nestefaasilla. PLOT-kolonnit valmistetaan yleensä lasista. Lasiputki täytetään huokoisella kantaja-aineella ennen kapillaariksi vetämistä. Lasiputken alkupäähän työnnetään vetovaiheessa ohut volframilanka, joka mahdollistaa avoputkikapillaarin syntymisen. Kuvassa 8 on esitetty avoputkikolonnien väliset erot. [10, s. 190 – 193; 11, s. 50 – 81.]



Kuva 8. Avoputkikolonnien väliset erot [13]

3.2.3 Kolonniuuni

Kolonniuunilla säädellään kolonnin lämpötilaa. Ne ovat yleensä kiertoilmauuneja, joissa on tehokas ilmanvaihto, joka mahdollistaa nopeat lämpötilan muutokset. Isotermisessä ajossa uunin lämpötila pidetään vakiona. Gradienttiasossa uunin lämpötila muuttuu lämpötilaohjelman asetusten mukaisesti. Kolonniuunin lämpötila-alue voi olla esimerkiksi huoneenlämmöstä 400 °C. Huoneenlämpötilan alapuolelle päästään tarvittaessa esimerkiksi hiilidioksidijäähdytyksen avulla. Käytettävän lämpötila-alueen rajaa kolonnin stati-onäärifaasin lämmönkestävyys. Kolonnia voidaan puhdistaa lämmittämällä uuni lähelle kolonnin maksimilämpötilaa, jolloin kolonnista saadaan poistettua sinne jääneitä epäpuhtauksia. Kuvassa 9 on esitetty kolonniuuni ja sen sisällä sijaitseva kapillaarikolonne. [10, s. 190; 11, s. 9 – 10.]



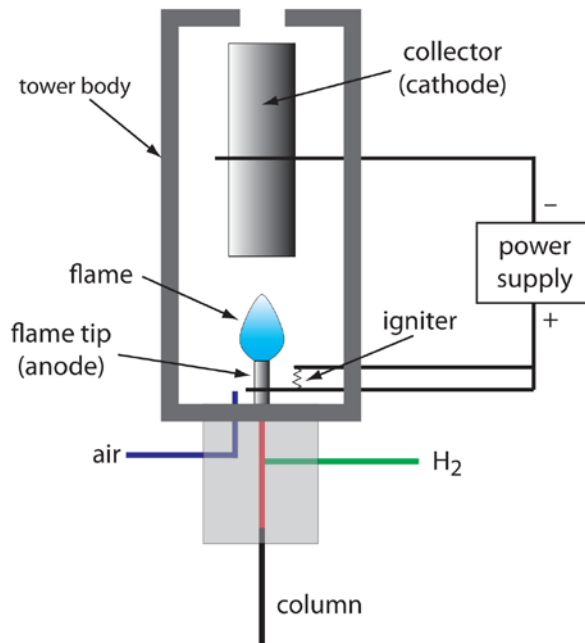
Kuva 9. Kolonniuuni ja kolonni

3.2.4 Detektori

Detektori mittaa kantokaasun mukana tulevien yhdisteiden aiheuttamia muutoksia mitaussignaaliin ja välittää signaalin muutoksen tietokoneelle, joka seuraa jatkuvasti detektorin signaalia ja piirtää reaaliaikaisesti kromatogrammia. Detektorin kromatogrammi muodostuu erillisistä piikeistä, joista jokainen kuvaa yhtä yhdistettä. Piikin pinta-ala on verrannollinen yhdisteen määrään näytteessä.

Erilaisia detektoreita ovat muun muassa liekki-ionisaatiodekteri (FID, flame-ionization detector), lämmönjohtokykydetektori (TCD, thermal conductivity detector), elektronisieppausdetektori (ECD, electronic capture detector), liekkifotometrinendetektori (FPD, flame photometric detector) ja typpifosforidetektori (NPD, nitrogen-phosphorus detector). Tarkemmin tässä on kuvattu vain käytössä ollut liekki-ionisaatiodekteri.

FID:ssä kantokaasuvirtauksen mukana kolonnista tulevat yhdisteet poltetaan detektorin vety-ilma-liekissä. Liekissä muodostuvat ionit aiheuttavat muutoksen kaasun sähkövirrassa, jota mitataan jatkuvasti. Sähkövirran muutos on verrannollinen yhdisteen pitoisuuden näytteessä. Sähkövirran muutokset esitetään kromatogrammina, joka piirretään pitoisuusajan funktiona. Liekki-ionisaatiodetektor on selektiivinen hiilivedyille. Kuvassa 10 on esitetty liekki-ionisaatiodetektorin kaavakuva. [10, s. 193 – 195; 11, s. 81 – 90; 14, s. 7 – 9.]



Kuva 10. Liekki-ionisaatiodetektorin kaavakuva [15]

3.3 Tulosten laskeminen

Kaasukromatografiset analyysit ovat suhteellisen herkkiä. Käytännössä se tarkoittaa sitä, että pieni muutos yhdisteen pitoisuudessa aiheuttaa suuren muutoksen detektorin sähköiselle signaalille. Kaasukromatografisesti voidaan määrittää pitoisuuksia aina ppm tasolle asti. Yhdisteiden pitoisuudet näytteessä lasketaan standardien avulla.

3.3.1 Ulkoinen standardi

Ulkoiden standardin menetelmässä valmistetaan standardisarja valitulle pitoisuusalueelle, esimerkiksi 2, 4, 6, 8 ja 10 mg/l. Käytettävän pitoisuusalueen valintaan vaikuttaa näytteen sisältämän tutkittavan yhdisteen pitoisuus, jonka tulisi sijoittua standardisarjan keskivaiheilla. Standardiliuosten mittaustuloksista piirretään kalibrointisuora piikin pinta-alapitoisuuden funktiona. Määritettävän yhdisteen pitoisuus näytteessä lasketaan kalibrointisuoran yhtälön avulla. Ulkoiden standardin menetelmää käytetään pääosin neste-kromatografian puolella, koska injektointi on toistettavaa.

3.3.2 Sisäinen standardi

Sisäisen standardin menetelmässä näytteeseen lisätään ennen näytteenkäsittelyä jotakin sopivaa yhdistettä sisäiseksi standardiksi. Tuloksia laskettaessa sisäisen standardin piikkiä verrataan analysoitavan yhdisteen piikkiin. Tätä suhdetta verrataan standardinäytteiden samalla tavalla laskettuihin tuloksiin todellisen pitoisuuden selvittämiseksi.

Sisäistä standardia käyttämällä vältetään satunnaisista ja systemaattisista virheistä aiheutuneet vääristymät tuloksissa. Se esimerkiksi huomioi näytteen esikäsittelyssä tapahtuvan mahdollisen näytehävikin, koska se vaikuttaa samalla tavalla sisäiseen standardiin ja analysoitavaan yhdisteeseen.

Sisäisen standardin tulisi olla kemialliselta rakenteeltaan ja käyttäytymiseltään näytteen esikäsittelyssä mahdollisimman samanlainen kuin analysoitava yhdiste. Määräväenä rajoituksena kuitenkin on, että sisäinen standardi erottuu selvästi analysoitavasta yhdisteestä kromatografisesti. [3.]

4 Kaasukromatografisten parametrien vaikutukset yhdisteiden erottumiseen

4.1 Lämpötila

Kaasukromatografinen erottuminen perustuu yhdisteiden erilaisiin höyrynpaineisiin ja liukoisuuksiin stationäärifaasin kanssa. Yhdisteet erottuvat yleensä kiehumispisteiden mukaisessa järjestyksessä, jonka johdosta lämpötilalla on suuri vaikutus erottumisessa. [10, s. 183.]

4.1.1 Injektorin lämpötila

Injektorin lämpötilaa säädettäessä tulee huomioida kaksi tärkeää asiaa. Käytettävä injektointitekniikka sekä analysoitavien yhdisteiden höyrystymislämpötilat vaikuttavat lämpötilan valintaan. Jakoinjektiossa injektorin lämpötilan tulee olla sellainen, että koko näyte höyrystyy välittömästi, sillä suurin osa näytteestä kulkeutuu kantokaasun mukana ulos injektorista ja vain pieni osa injektoituu kolonniin. Liian alhainen injektorin lämpötila vaikuttaa siten, että höyrystymättömien yhdisteiden osuus näytteessä kasvaa. Injektorissa höyrystymättömien yhdisteiden erottuminen kolonnissa heikkenee. [11, s. 189 – 191.]

4.1.2 Kolonniuunin lämpötila

Kolonniuunin lähtölämpötilaa asetettaessa on huomioitava tutkittavien yhdisteiden ominaisuudet höyrystymisen osalta. Mikäli näyte sisältää yhdisteitä, joiden kiehumispiste on matalampi kuin uunin lähtölämpötila, siitä seuraa se, että nämä matalamman kiehumispisteen yhdisteet eivät välttämättä erotu toisistaan vaan useampi yhdiste tulee samassa piikissä. [11, s. 191 – 193.]

4.1.3 Kolonniuunin lämpötilaohjelma

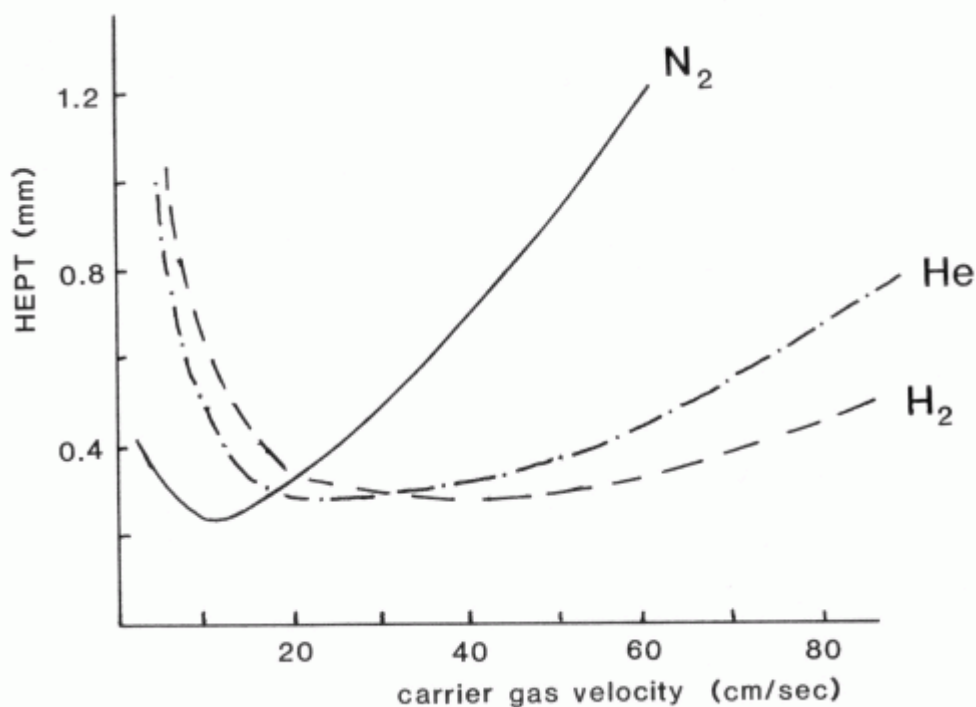
Kaasukromatografisen analyysin nopeuttamiseksi käytetään yleensä lämpötilaohjelmaa. Optimoidulla lämpötilaohjelmalla voidaan myös parantaa yhdisteiden erottumista. Mitä nopeammin lämpötilaa nostetaan, sitä nopeammin yhdisteet höyrystyvät stationäärifaasista liikkuvaan kaasufaasiin. Lämpötilan nousun nopeutuessa kromatogrammin piikit kapenevat, mutta vaarana on lähes saman kiehumispisteen omaavien yhdisteiden retentoituminen samassa piikissä. Lämpötilan nousun hidastaminen vaikuttaa päinvastoin, tällöin kromatogrammin piikit levenevät. Tämä muodostuu ongelmalliseksi varsinkin määrittäessä pieniä pitoisuuksia. Matalan ja leveän piikin integroiminen hankaloituu. [11, s. 193 – 195.]

4.1.4 Detektorin liekin lämpötila

Detektorin liekin lämpötilan tulee olla riittävän korkea, jotta kaikki tutkittavat yhdisteet ionisoituisivat liekissä. Teoriassa liian alhainen liekin lämpötila vaikuttaa siten, että korkealla ja lähellä liekinlämpötilaa höyrystyvien yhdisteiden ionisaatio ei tapahdu samassa suhteessa kuin matalalla höyrystyvillä yhdisteillä. Tulosten kannalta tämä tarkoittaa sitä, että korkean kiehumispisteen yhdisteistä saadut analyysitulokset ovat todellista pienempiä. [11, s. 200 – 202; 14, s. 7 – 9.]

4.2 Kantokaasun virtausnopeus

Kantokaasun virtausnopeus vaikuttaa kääntäen verrannollisesti analyysin kesto-aikaan. Virtausnopeuden kasvaessa analyysiaika lyhenee eli yhdisteiden aika liikkuvassa faasissa vähenee. Virtausnopeuden kasvaessa kromatogrammin piikit kapenevat. Vaarana tässä on se, että lähes saman kiehumispisteen yhdisteet eivät erotu toisistaan. Virtausnopeuden hidastaminen vaikuttaa päinvastoin; kromatogrammin piikit levenevät ja yhdisteet ehtivät erottumaan paremmin. Piikkien leveneminen on ongelmallista varsinkin pienillä pitoisuuksilla, sillä matalan ja leveän piikin integroiminen hankaloituu. Jokaisella kantajakaasulla on erottumisen kannalta optimaalinen lineaarinen virtausnopeus. Kolonin pohjaluku ja erottuminen ovat suurinta Van Deemterin käyrän minimikohtaa vastaavalla nopeudella. Kuvassa 11 on esitetty Van Deemterin käyrät virtausnopeudelle. [10, s. 184 – 185.]



Kuva 11. Van Deemterin käyrät pohjankorkeudelle virtausnopeuden funktiona [16]

4.3 Jakosuhte ja injektioilavuus

Jakosuhteella kuvataan jakoventtiilin kautta kulkevan ja kolonniin menevän kaasun välistä suhdetta. Jakosuhteen muutoksilla voidaan siis säädellä kolonniin menevän näytteen määrää. Mikäli näyte sisältää pienen määrän tutkittavaa yhdistettä, voidaan jakosuhdetta pienentää yhdisteen aiheuttaman sähköisen signaalin voimistamiseksi, joka puolestaan parantaa yhdisteen havaitsemista. Jakosuhdetta kasvattamalla päästään päinvastaiseen lopputulokseen. Jakosuhteen kasvaessa, pienempi osuus näytilavuudesta kulkeutuu kolonniin ja yhdisteiden aiheuttama sähköisen signaalin muutos pienenee.

Injektioilavuuden muutoksilla pyritään vaikuttamaan samoihin asioihin, kuin jakosuhteen muutoksilla. Kromatogrammin piikkien ollessa hyvin pieniä, voidaan niitä kasvattaa lisäämällä injektioilavuutta. [14, s. 43 -46.]

4.4 Mittausohjelma

Kaasukromatografissa on käytössä kaksi erilaista mittausohjelmaa. Vakiopaineen- ja vakiovirtauksen ohjelma. Käytännössä näiden erona on se, että vakiopaineen ohjelmassa paine pysyy vakiona, mutta kantokaasun virtausnopeus vaihtelee hieman kolonnin eri osissa. Vakiovirtauksen ohjelmassa puolestaan, kantokaasun virtausnopeus pysyy vakiona, mutta paine vaihtelee hieman kolonnin eri osissa. Pääsääntöisesti kaasukromatografisissa analyyseissä käytetään vakiovirtauksen ohjelmaa. Teoriassa ohjelman vaihtamisesta seuraavia vaikutuksia yhdisteiden erottumisessa on mahdoton sanoa, koska kolonnin sisällä olevia virtaus ja paine muutoksia laite ei havaitse. Vaikutukset tulee testata käytännössä. [11, s. 259 – 262.]

5 Menetelmän kehitys: Työn suoritus

Metyylitertiäributyylieetteriä analysoidaan kaasukromatografisesti naftasta sisäisen standardin menetelmällä. Sisäisenä standardina käytetään 1-propanolia, joka on kemiallisilta ominaisuuksiltaan sopiva MTBE:n määrittämiseen.

Menetelmällä analysoitujen näytteiden tulokset eivät ole olleet toistettavia. Samoista näytteistä tehtyjen rinnakkaisanalyysien tulokset poikkeavat toisistaan, niin saman tekijän kuin eri tekijöiden välillä jopa satoja prosentteja. Tulosten vaihtelun ajateltiin johtuvan pääosin näytteenkäsittelystä. Työn tavoitteena oli löytää ja vakioida sellaiset olosuhteet näytteenkäsittelylle, jolla tulosten vaihtelu olisi mahdollisimman vähäistä. Kehitettävä menetelmä on esitetty liitteessä 1.

5.1 Metyylitertiäributyylieetterin ja ISTD:n välisen yhteyden määrittäminen

MTBE:n pitoisuus naftanäytteessä lasketaan sisäisen standardin avulla. Sisäisenä standardina käytetään 1-propanolia, joka on poolisilta ominaisuuksiltaan lähellä MTBE:ä, mutta saadaan riittävällä tarkkuudella erottumaan kromatografisesti.

MTBE:n standardiliuos valmistettiin metanoliin yhden välilaimennoksen kautta. Taulukossa 2 on esitetty STD 6:n valmistaminen.

Taulukko 2. STD 6-liuoksen valmistaminen

Pullo	Metanoli (g)	Punnittu MTBE (g)	Metanoli + MTBE (g)	Laimennoskerroin	MTBE ppm
1	78,9130	0,0622	78,9752	1269,70	788
Pullo	Metanoli (g)	Punnittu MTBE-liuos 1	Metanoli + MTBE (g)	Laimennoskerroin	MTBE ppm
2	79,1420	0,5613	79,7033	142,00	6

Valmistettu STD 6-liuos analysoitiin kolme kertaa kaasukromatografisesti. Näiden mitausten tulosten perusteella voitiin määrittää sisäisen standardin ja MTBE:n välinen yhteys.

Määritettävällä aineella ja sisäiselle standardille saadaan yhteys:

$$A_a = f_a C_a \quad (1)$$

ja

$$A_{is} = f_{is} C_{is}, \quad (2)$$

missä:

A_a on komponentin a pinta-ala A,

C_a on komponentin a pitoisuus C,

f_a on komponentin a vaste f,

A_{is} on sisäisen standardin is pinta-ala A,

C_{is} on sisäisen standardin is pitoisuus C ja

f_{is} on sisäisen standardin is vaste f.

Jaetaan lausekkeet 1 ja 2 puolittain ja annetaan f_{is} :lle arvo 1 jolloin saadaan:

$$\frac{A_a}{A_{is}} = f_a \frac{C_a}{C_{is}} \quad (3)$$

Edelleen voidaan todeta, että pinta-alojen suhde on suoraan verrannollinen pitoisuuksien suhteeseen, jolloin voidaan kulmakerroin f_a määrittää tunnetun standardin (C_{as}) avulla:

$$f_a = \frac{\frac{A_{as}}{A_{is}}}{\frac{C_{as}}{C_{is}}} = \frac{C_{is}A_{as}}{C_{as}A_{is}}$$

Lineaarinen kalibrointi tehdään sisäisen ja tunnetun standardin avulla, mikäli kalibrointisuora on epälineaarinen, usean standardin avulla. Komponentin piikin pinta-alan approksimointi tapahtuu tietokoneella automaattisesti integraalilaskennan periaatteiden mukaisesti. [3.]

5.2 Näytteet

Varmasti MTBE-vapaata naftaa ei ole saatavilla. Tässä työssä käytettiin naftaseokseen valmistettuja MTBE-lisäysnäytteitä. Käytössä ollut naftaseos analysoitiin Nesteen laboratoriossa. Nesteen ilmoittama tulos MTBE-pitoisuudelle naftaseoksessa oli 4 ppm. Tulosten arvioinnissa on lähdetty siitä olettamuksesta, että Nesteen ilmoittama analyysitulokset on oikea. MTBE-lisäysnäytteet valmistettiin naftaseokseen samoin kuin standardiliuos, yhden välilaimennoksen kautta. Taulukossa 3 on esitetty lisäysnäyte 1 valmistaminen. Lisäysnäyte 1 teoreettinen MTBE-pitoisuus on 21 ppm.

Taulukko 3. Lisäysnäytteen 1 valmistaminen

Pullo	Nafta (g)	Punnittu MTBE (g)	Nafta + MTBE	Laimennoskerroin	MTBE ppm
1	41,0310	0,0782	41,1092	526	1883
Pullo	Nafta (g)	Punnittu MTBElisäys 1. (g)	Nafta + MTBE	Laimennoskerroin	MTBE ppm
2	38,1630	0,3463	38,5093	111	17

5.3 Kaasukromatografian toistettavuuden tarkistaminen

Kaasukromatografian operointiolosuhteet ja mittausarvot on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Kaasukromatografian operointiolosuhteet ja mittausarvot

Kromatografi	Agilent 6890+
Injektori	Tyyppi: Split Lämpötila: 250 °C Split ratio: 20
Detektori	Tyyppi: FID Lämpötila 250 °C
Detektori kaasut	Vety: 35 ml/min Ilma: 300 ml/min Make up, tyyppi 29 ml/min
Kolonni	Tyyppi: WCOT Materiaali: FC Pituus: 30 m Sisähalkaisija: 0,25 mm Ulkohalkaisija: 0,4 mm Stationäärifaasin paksuus: 0,1 µm Täyte: Etyylisilikoni Kantokaasu: Typpi, 1 ml/min
Uunilämpötilaohjelma	40 °C 7 min -> 20 °C/min -> 200 °C 10 min

Kaasukromatografisen analyysin toistettavuutta tutkittiin valmistamalla kolme näytettä liitteessä 1 esitetyn menetelmän mukaisesti. Näytteistä analysoitiin MTBE kaksi kertaa. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Toistettavuusmittausten tulokset

Määritys	Näytämäärä (g)	Area ISTD	Amount % ISTD	Area MTBE	Amount % MTBE
1	3,7570	316629	0,0214	17020	0,0016
2	3,7570	257877	0,0214	13668	0,0016
1	4,9701	229030	0,0162	18348	0,0018
2	4,9701	178608	0,0162	13603	0,0017
1	4,7540	211334	0,0169	8715	0,0010
2	4,7540	235568	0,0169	10285	0,0010

Taulukossa 5 esitettyjen tulosten perusteella havaitaan, että kaasukromatografinen analyysi on toistettava. Rinnakkaisnäytteiden välillä esiintyy hajontaa, joka todennäköisesti johtuu näytteenkäsittelyssä olevista muuttujista.

5.4 Kiinteäfaasiuutto

Naftassa oleva MTBE ja siihen lisätty ISTD absorboidaan silikageelimassaan, josta analyysiä häiritsevää taustaa puhdistetaan dikloorimetaanilla ja uutetaan jäljelle jäänyt MTBE ja ISTD silikageelimassasta ulos metanolin avulla. Kiinteäfaasiuutto näytteenkäsittelymenetelmänä on suhteellisen nopea ja yksinkertainen tehdä, mutta siinä on useampi muuttuva tekijä. Näiden muuttujien vaikutuksia lähdettiin selvittämään, muuttuja kerrallaan.

5.4.1 Huuhtelu

Menetelmässä kiinteäfaasiuuttokolonnin dikloorimetaanihuhteluaikaa ei ole vakioitu. Huuhtelunopeuden vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen tutkittiin vertailemalla viiden erilaisen huuhtelumenetelmän tuloksia. Jokaista menetelmää kohti valmistettiin kaksi näytettä, jotka analysoitiin kaasukromatografisesti. Tutkitut huuhtelutekniikat ja analysoidut MTBE-pitoisuudet on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Huuhtelutekniikat ja tulokset

Huuhtelutekniikka	MTBE-pitoisuus(ppm) Näyte 1	MTBE-pitoisuus(ppm) Näyte 2
Painovoimainen huuhtelu 5 x 2 ml Dikloorimetaanilla	10	10
Typpipaineinen huuhtelu 5 x 2 ml (30 sek) dikloorime- taanilla	24	26
Typpipaineinen huuhtelu 5 x 2 ml (10 sek) dikloorime- taanilla	37	40
Typpipaineinen huuhtelu 3 x 2 ml (10 sek) dikloorime- taanilla	140	126
Typpipaineinen huuhtelu 1 x 2 ml (10 sek) dikloorime- taanilla	295	314

Taulukossa 6 esitettyjen tulosten perusteella havaitaan, että huuhtelulla on suuri vaikutus analysoituun MTBE:n pitoisuuteen. Huuhtelunopeuden kasvaessa MTBE-pitoisuus kasvaa. Tämä johtunee siitä, että naftasta pidättyy MTBE:n kanssa samankaltaista yhdistettä kiinteäfaasiuuttokolonniin. Mitä nopeammin huuhtelun suorittaa, sitä pienempi osa samankaltaisesta yhdisteestä poistuu kolonnista dikloorimetaanin mukana. Liian nopea ja vähäinen huuhtelu vääristää analyysituloksia merkittävästi ja on todennäköisimmin suurin syy niiden vaihtelulle.

Näiden mittausten perusteella valittiin optimaalisin huuhtelumenetelmä, joka vakioitiin jatkomäärityksiä varten. Vakioitu huuhtelumenetelmä on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Vakioitu huuhtelumenetelmä

Vaihe	Kesto (sek)	Tilavuus (ml)
spec-kolonnin valmistelu dikloorimetaanilla	30	2
Näytteen lisäys	120	4
Dikloorimetaanihuuhdtelu	5 x 30	5 x 2

5.4.2 Uttometanolin määrä

Uttometanolin määrän vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen tutkittiin vertailemalla kolmen erilaisen uuttometanolitilavuuden aikaansaamia tuloksia. Kaikille tilavuuksille valmistettiin kaksi näytettä. Näytteet käsiteltiin vakioidulla huuhtelumenetelmällä ja analysoitiin kaasukromatografisesti. Tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Uttometanolin tulokset

Uttometanolin määrä (ml)	MTBE-pitoisuus (ppm) Näyte 1	MTBE-pitoisuus (ppm) Näyte 2
2	23	26
3	27	22
4	26	23

Taulukossa 8 esitettyjen tulosten perusteella havaitaan, että uuttometanolitilavuuden muuttaminen ei vaikuta analysoituun MTBE-pitoisuuteen merkittävästi. Visuaalisen tarkastelun perusteella 2 ml:n metanolitilavuus on riittävä uuttamaan kaiken kiinteäfaasiuuttokolonniin absorboituneen näytteen.

Näiden mittausten perusteella vakioitiin uuttometanolin tilavuus. Vakioitu kiinteäfaasiuuttokolonniin käsittelymenetelmä on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Vakioitu kiinteäfaasiuuttokolonniin käsittelymenetelmä

Vaihe	Kesto (sek)	Tilavuus (ml)
Kiinteäfaasiuuttokolonniin valmistelu dikloorimetaanilla	30	2
Näytteen lisäys	120	4
Dikloorimetaani huuhtelu	5 x 30	5 x 2
Näytteen uuttaminen metanolilla	45	2

5.4.3 Homogenisointi

Tulosten väliseen hajontaan ja oikeellisuuteen voi vaikuttaa myös se, ettei näyte näytteenkäsittelyn seurauksena olisikaan täysin homogeeninen. Tätä tutkittiin valmistamalla neljä näytettä vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä. Näytteistä mitattiin ensin MTBE suoraan ja sen jälkeen vorteksoimalla samaa näytettä voimakkaasti ennen sen injektointia kaasukromatografiin. Tulokset on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Homogenisoinnin vaikutus MTBE-pitoisuuteen

Näyte	MTBE-pitoisuus (ppm)	MTBE-pitoisuus Vorteksoitu (ppm)
1	26	24
2	22	27
3	22	28
4	26	29

Taulukossa 10 esitettyjen tulosten perusteella havaitaan, että vorteksoimisella ei ole suurta vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen. Mittausten perusteella näyte on homogeeninen näytteenkäsittelyn jälkeen.

5.4.4 Sisäisen standardin määrä

Menetelmän mukaisesti näytteeseen lisätään sisäistä standardia 1 µl. Näin pieniä tilavuuksia injektoitaessa virheen merkitys korostuu. Sisäisen standardin määrän lisäämisen vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen tutkittiin valmistamalla samasta naftanäytteestä rinnakkaisia näytteitä vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä. Poikkeuksena oli sisäisen standardin määrä. Tulokset on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Sisäisen standardin määrän muutokset

Sisäisen standardin tilavuus (μl)	MTBE-pitoisuus (ppm) Näyte 1	MTBE-pitoisuus (ppm) Näyte 2
1	34	27
2	29	25

Taulukossa 11 esitettyjen tulosten perusteella havaitaan, että sisäisen standardin määrän muuttamisella ei ole suurta vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen. Teoriassa sisäisen standardin määrä kasvattamalla pipetointivirheen merkitys vähenee. Vakioitiin 1 μl sisäisen standardin määräksi jatkoa varten.

5.4.5 Laimentaminen

Laimentamalla näytteitä pienennetään yhdisteiden pitoisuutta, joka voi parantaa niiden erottumista kaasukromatografisesti. Laimentamisen vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen tutkittiin heksaanilla. Valmistettiin näytteitä vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä ja laimennettiin niitä heksaanilla erilaisilla suhteilla. Tulokset on esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12. Heksaanilaimennosnäytteiden tulokset

Näyte	Laimennoskerroin	MTBE-pitoisuus ppm Näyte 1	MTBE-pitoisuus ppm Näyte 2
1	1:1	30	28
2	1:3,5	23	27
3	1:5	29	25
4	1:10	45	55

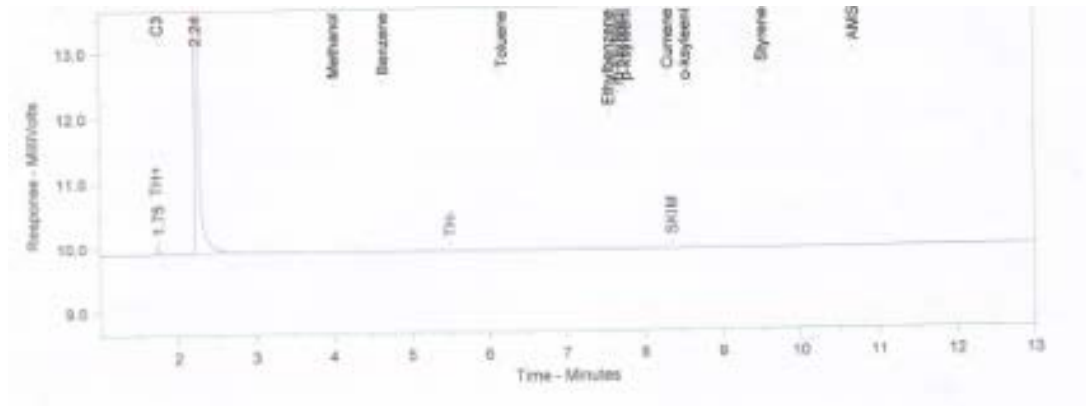
Taulukossa 12 esitettyjen tulosten perusteella havaitaan, että heksaanilla laimentamisella ei ole suurta vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen. 1:10 laimennoksen aiempaa suurempi poikkeama on todennäköisesti satunnaisvirhe. Näiden mittausten perusteella voidaan todeta, että heksaanilla laimentaminen ei ole riittävä käsittely tulosten parantamiseksi.

5.5 Headspace

Headspace-menetelmällä voidaan analysoida haihtuvia orgaanisia yhdisteitä suoraan näytteestä. Tiiviissä ampullissa olevaa näytettä lämmitetään laitteiston uunissa ja näyte injektoidaan kaasufaasista.

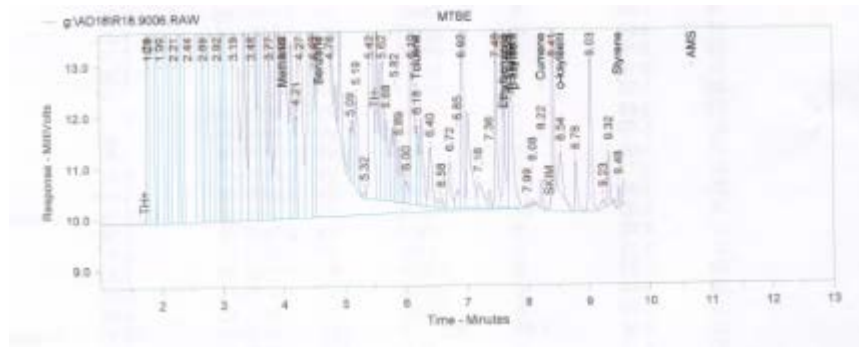
5.5.1 Vesiututto

Valmistettiin MTBE-liuos tislattuun veteen. Tämä liuos analysoitiin headspace-laitteella MTBE:n retentioajan määrittämiseksi. Kuvassa 11 esitetystä kromatogrammista selviää MTBE:n retentioaika.



Kuva 12. Kromatogrammi MTBE:n retentioajasta

Uutettiin naftaa 1:1 vedellä erotussuppliossa ja analysoitiin MTBE vesifaasista headspace-menetelmällä. Kuvassa 12 on esitetty kromatogrammi vesiututosta.

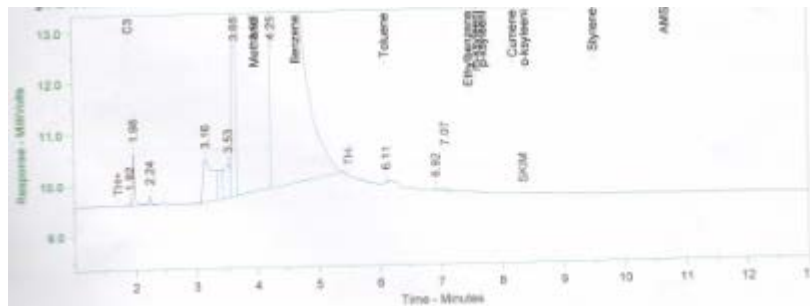


Kuva 13. Kromatogrammi vesiututosta

Vesiututuskromatogrammista havaitaan, että naftasta liukenee veteen paljon erilaisia yhdisteitä. MTBE:n ja ISTD:n luotettava erottaminen on hankalaa. Yhdisteiden suuri määrä ja pitoisuus, aiheuttavat häiriöitä laitteella tehtäville muille analyyseille. Vesiututto ei ole riittävä näytteenkäsittely menetelmä MTBE:n analysoimiseksi.

5.5.2 Kiinteäfaasiuutto + headspace

Valmistettiin näyte vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä ja analysoitiin MTBE headspace-menetelmällä. Kuvassa 13 on esitetty kromatogrammi tästä analyysistä.



Kuva 14. Kromatogrammi headspace-analyysistä

Kuvassa 14 esitetystä kromatogrammista havaitaan, että MTBE erottuu hyvin, koska lähellä ei ole häiritseviä piikkejä. Ongelmaksi muodostui liuottimena oleva metanoli, joka jää häiritsemään samalla laitteella tehtäviä vesianalyysejä.

5.6 Kaasukromatografisten parametrien muutokset

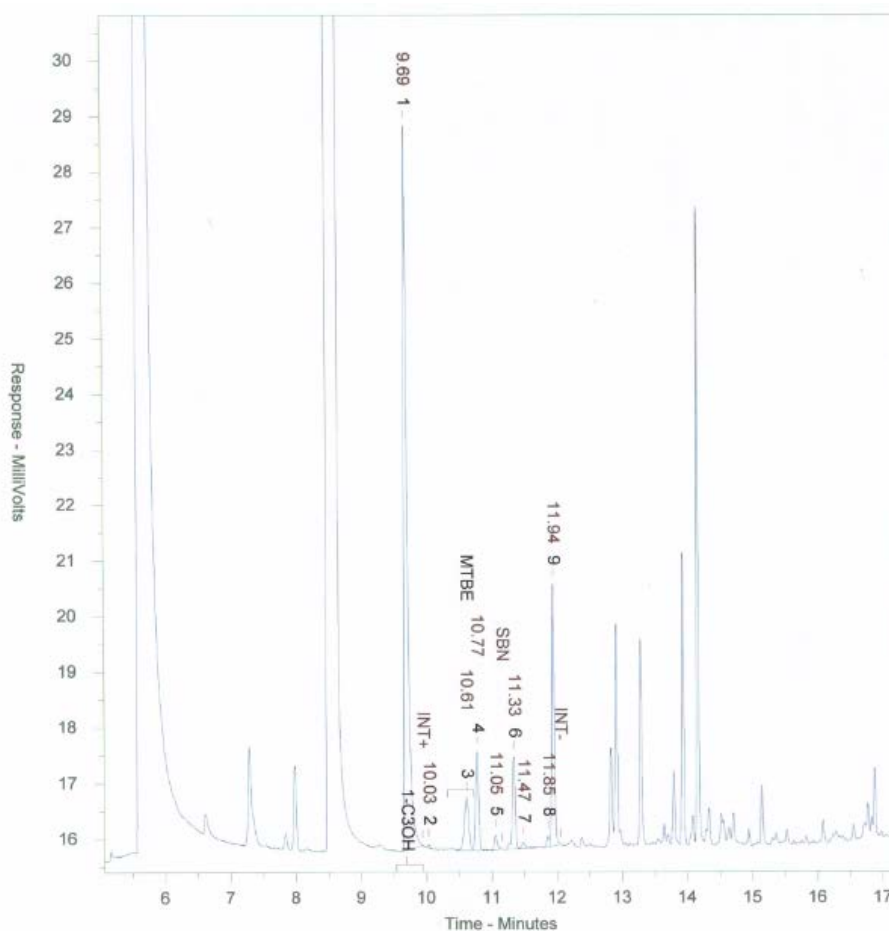
Näytteenkäsittelyn vakioiminen ei poistanut analyysien välistä hajontaa tuloksissa. Tämän johdosta epäiltiin, että MTBE:n erottuminen kaasukromatografisesti ei ole toistettavaa. Naftan sisältämät samankaltaiset yhdisteet vaikuttavat todennäköisimmin tähän. Vaihdettiin kaasukromatografiin pidempi kolonni ja ryhdyttiin tutkimaan kaasukromatografisten parametrien vaikutuksia MTBE:n erottumiseen, muuttuja kerrallaan. Kaasukromatografian operointiolosuhteet ja mittausarvot on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Kaasukromatografian operointiolosuhteet ja mittausarvot

Injektori	Tyyppi: Split Lämpötila: 250 °C Split ratio: 20
Detektori	Tyyppi: FID Lämpötila 250 °C
Detektori kaasut	Vety: 35 ml/min Ilma: 300 ml/min Make up, tyyppi 29 ml/min
Kolonni	Tyyppi: WCOT Materiaali: FC Pituus: 60 m Sisähalkaisija: 0,25 mm Ulkohalkaisija: 0,4 mm Stationäärifaasin paksuus: 0,1 µm Täyte: Etyylisilikoni Kantokaasu: Typpi, 1 ml/min
Uuninlämpötilaohjelma	40 °C 7 min -> 20 °C/min -> 200 °C 10 min

5.6.1 Kolonninkäyttöönnotto

Kolonnin vaihtaminen muuttaa yhdisteiden retentioaikoja. Metanoliin lisättiin MTBE:ä ja sisäisenä standardina käytettävää 1-propanolia. Tämän liuoksen kaasukromatografisen analyysin perusteella voitiin määrittää retentioajat MTBE:lle ja ISTD:lle. Kuvassa 14 on esitetty kromatogrammi, josta selviää retentioajat MTBE:lle ja sisäiselle standardille.

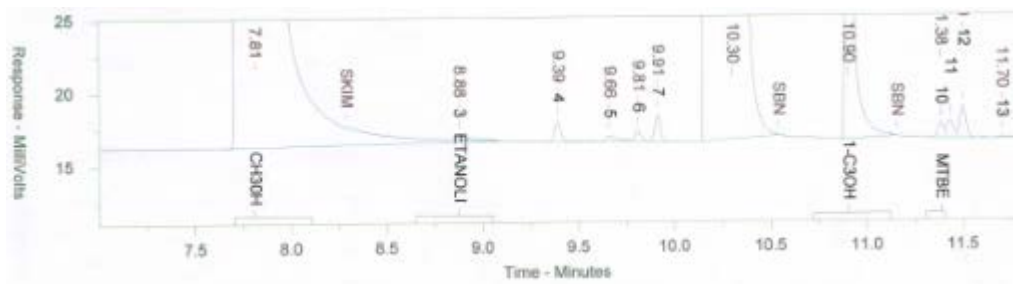


Kuva 15. Kromatogrammi MTBE:n ja ISTD:n retentioajoista

Aiemmin valmistettu STD 6 -liuos analysoitiin kolme kertaa kaasukromatografisesti. Näiden mittausten tulosten perusteella voitiin määrittää sisäisen standardin ja MTBE:n välinen yhteys.

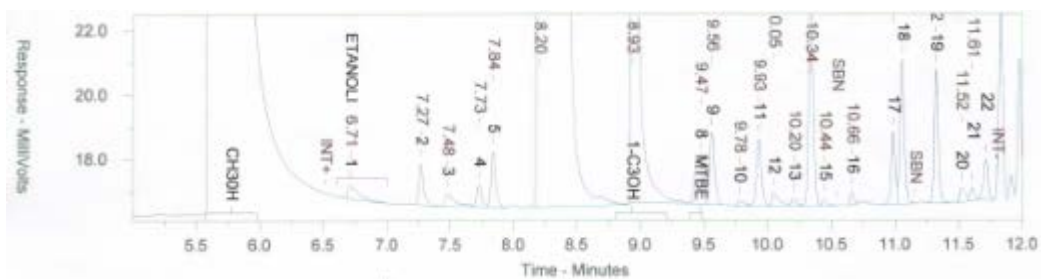
5.6.2 Kantokaasun virtausnopeus

Kantokaasun virtausnopeuden vaikutusta MTBE:n erottumiseen tutkittiin analysoimalla samaa, vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä valmistettua näytettä useaan kertaan, muuttellen ainoastaan kantokaasun virtausnopeutta. Analysoitiin näyte viidellä eri kantokaasun virtausnopeudella. Seuraavissa kuvissa on esimerkki kromatogrammit kantokaasun virtausnopeuden vaikutuksista yhdisteiden erottumiseen. Kuvassa 15 on esitetty kromatogrammi virtausnopeudella 1,0 ml/min.



Kuva 16. Kromatogrammi virtausnopeudella 1 ml/min

Kuvassa 16 on esitetty kromatogrammi virtausnopeudella 1,5 ml /min



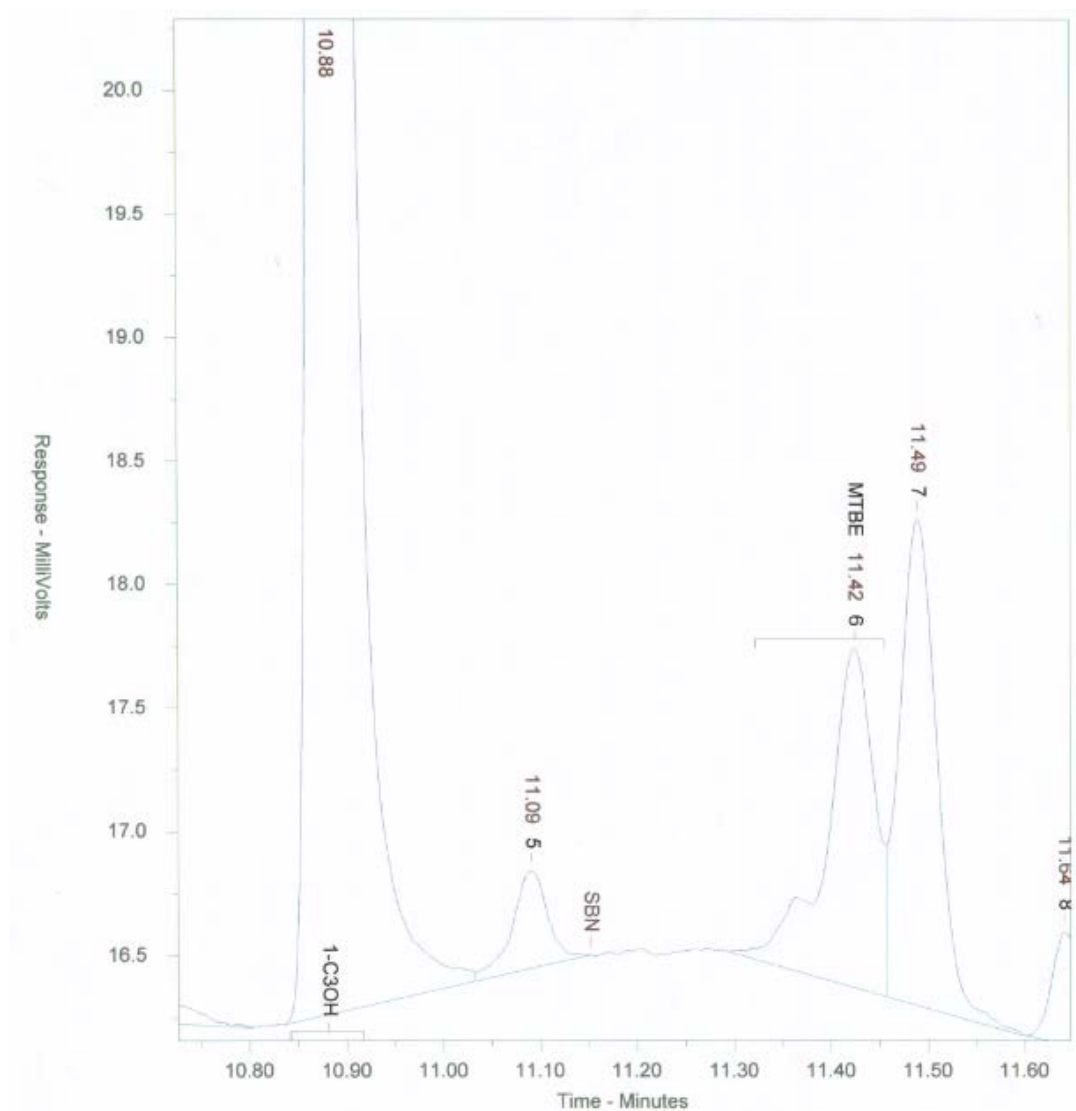
Kuva 17. Kromatogrammi virtausnopeudella 1,5 ml/min

Edellä esitettyjä kromatogrammeja vertailemalla havaitaan virtausnopeuden vaikutus piikkien erottumiseen. 1 ml/min virtausnopeudella erotetaan kromatogrammista MTBE:n kohdalla kolme erillistä piikkiä. Virtausnopeutta kasvattamalla yksi piikeistä siirtyy MTBE:n ja tuntemattoman toisen yhdisteen alle. Näiden mittausten perusteella vakioitiin virtausnopeus 1 ml/min jatkoa varten.

5.6.3 Kolonniuunin lämpötilaohjelma

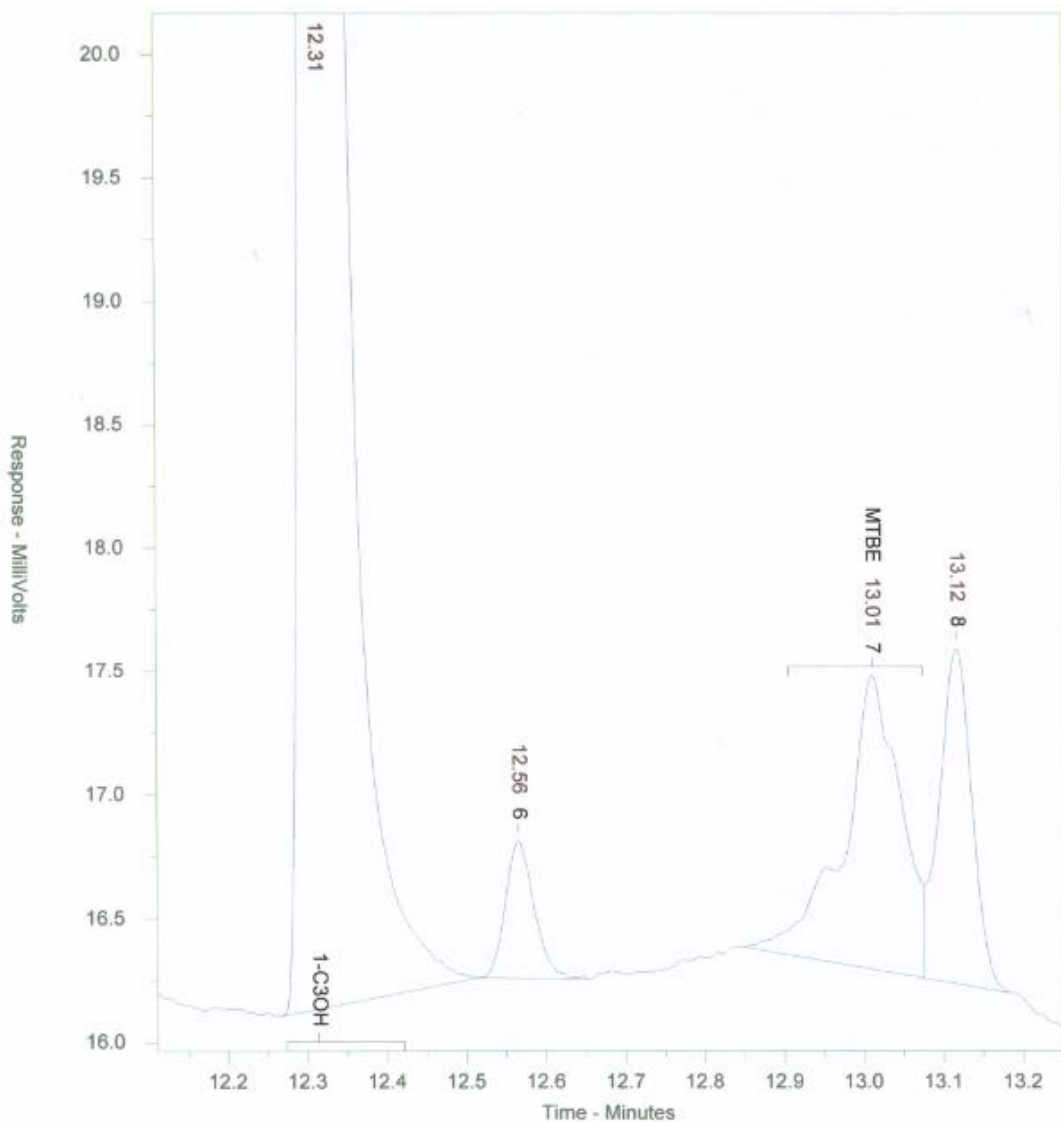
Kolonniuunin lämpötilaohjelman muutoksien vaikutuksia MTBE:n erottumiseen tutkittiin analysoimalla samaa, vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä valmistettua näytettä useaan kertaan, muuttaen ainoastaan kolonniuunin lämpötilaohjelmaa.

Kolonniuunin lämpötilaohjelman käynnistymisajan vaikutuksia MTBE:n erottumiseen selvitettiin analysoimalla samaa näytettä, muuttaen ainoastaan lämpötilaohjelman käynnistymisajankohtaa. Tätä selvitettiin viidellä eri analyysillä. Kuvassa 17 on esitetty kromatogrammi lämpötilaohjelman käynnistyessä 7 minuuttia injektion jälkeen.



Kuva 18. Kromatogrammi lämpötilaohjelman käynnistyessä 7 minuuttia injektion jälkeen

Kuvassa 18 on esitetty kromatogrammi lämpötilaohjelman käynnistyessä 10 minuuttia injektion jälkeen.

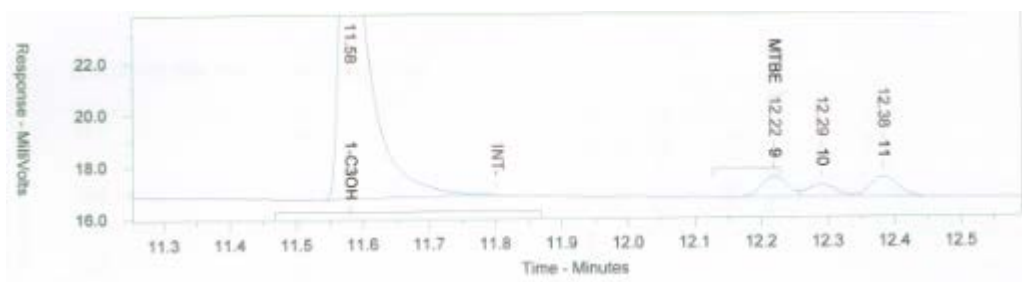


Kuva 19. Kromatogrammi lämpötilaohjelma alkaa 10 minuutin kohdalla.

Edellä olevissa kuvissa esitetyistä kromatogrammeista havaitaan, että lämpötilaohjelman käynnistymisajankohta ei vaikuta merkittävästi MTBE:n erottumiseen. Vakioitiin lämpötilaohjelman käynnistyminen 7 minuuttia injeksiosta jatkoa varten.

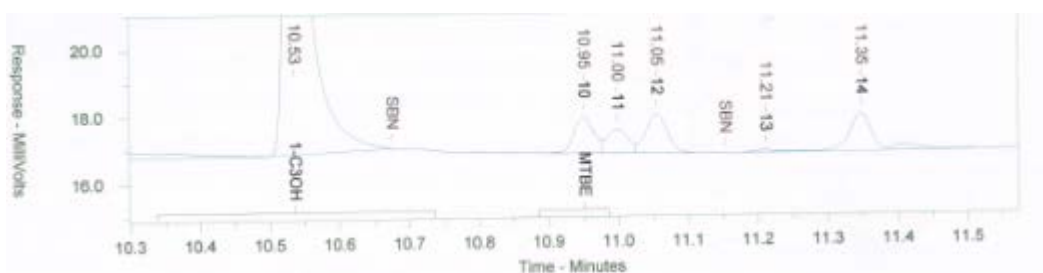
Lämpötilan nousunopeuden vaikutusta MTBE:n erottumiseen tutkittiin analysoimalla samaa, vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä valmistettua näytettä useaan kertaan, muuttellen ainoastaan lämpötilan nousunopeutta. Analysoitiin näyte viidellä eri lämpötilan nousunopeudella. Alla esitetyissä kuvissa on esimerkki kromatogrammit, joista selviää

lämpötilan nousunopeuden vaikutus yhdisteiden erottumiseen. Kuvassa 19 on esitetty kromatogrammi, jossa lämpötilaohjelmaa on muutettu siten, että lämpötilannousunopeus on 10 °C/min.



Kuva 20. Kromatogrammi lämpötilannousulla 10 °C/min

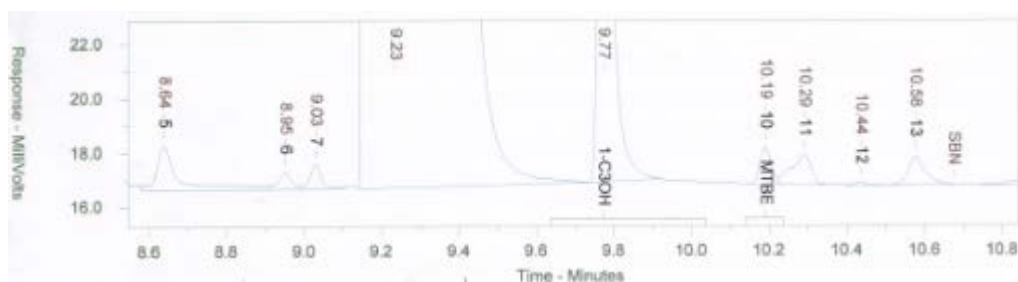
Kuvassa 20 on esitetty kromatogrammi, jossa lämpötilaohjelmaa on muutettu siten, että lämpötilannousunopeus on 30 °C/min.



Kuva 21. Kromatogrammi lämpötilannousulla 30 °C/min

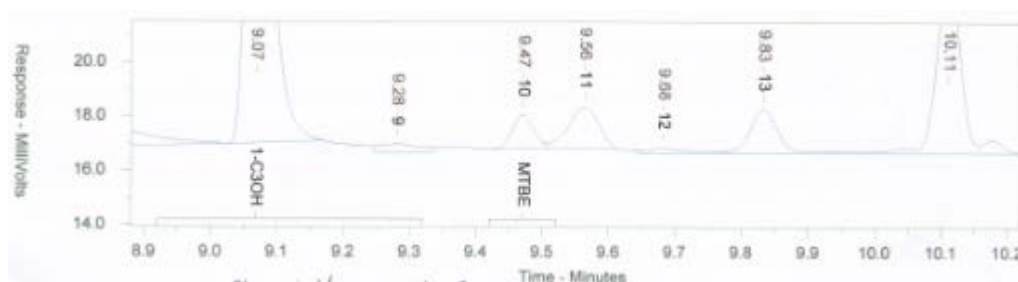
Lämpötilannousunopeus vaikuttaa retentioaikoihin ja piikkien muotoon. Nopeammalla lämpötilan nostolla saadaan piikkejä kavennettua, mutta vaarana on lähellä retentoituvien yhdisteiden tuleminen samassa vyöhykkeessä detektorille. Lämpötilannousunopeutta muuttamalla ei saatu kromatogrammeissa näkyviä kolmea piikkiä täysin erotettua toisistaan.

Uunin lähtölämpötilan vaikutuksia MTBE:n erottumiseen tutkittiin analysoimalla samaa, vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä valmistettua näytettä useaan kertaan muutellen ainoastaan kolonniuunin lähtölämpötilaa. Käytettiin viittä erilaista lähtölämpötilaa. Seuraavista kuvista selviävät lähtölämpötilan vaikutukset yhdisteiden erottumiseen. Kuvassa 21 on esitetty kromatogrammi, jossa uunin lähtölämpötila on 50 °C.



Kuva 22. Kromatogrammi uunin lähtölämpötilan ollessa 50 °C.

Kuvassa 22 on esitetty kromatogrammi, jossa uunin lähtölämpötila on 60 °C.



Kuva 23. Kromatogrammi uunin lähtölämpötilan ollessa 60 °C.

Edellisissä kuvissa esitetyistä kromatogrammeista havaitaan, että uunin lähtölämpötilaa nostamalla yhdisteiden erottuminen huononee. Korkeammalla lämpötilalla MTBE:n vieressä oleva piikki siirtyi toisen yhdisteen mukaan. Näiden mittausten perusteella vakioitiin uunin lähtölämpötilaksi 40 °C.

5.6.4 Jakosuhte ja Injektioilavuus

Jakosuhteen ja injektioilavuuden vaikutuksia MTBE:n erottumiseen tutkittiin analysoimalla samaa, vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä valmistettua näytettä useaan kertaan vaihdellen ainoastaan jakosuhdetta ja injektioilavuutta.

Jakosuhteita kokeiltiin viittä erilaista. Jakosuhteen kasvaessa yhdisteiden aiheuttamien piikkien koko pieneni ja jakosuhdetta vähentäessä piikkien koko kasvoi. Jakosuhteen muutoksilla ei ollut merkittävää vaikutusta MTBE:n erottumiseen. Mittausten perusteella vakioitiin jakosuhteeksi 20.

Injektioilavuuksia kokeiltiin kolmea erilaista. Injektioilavuuden kasvaessa piikkien koot kasvoivat ja pienentyessä piikkien koot pienenevät. Injektioilavuuden muutoksilla ei ollut merkittävää vaikutusta MTBE:n erottumiseen. Mittausten perusteella vakioitiin injektioilavuudeksi 1 µl.

5.6.5 Iso-oktaanilla laimentaminen

Liitteessä 3 on esitetty Kiinassa kehitetty menetelmä MTBE:n analysoimiseen polttoaineesta. Menetelmän mukaan MTBE analysoidaan kaasukromatografisesti sisäisen standardin menetelmällä. Näytteen esikäsittelyä on sen laimentaminen iso-oktaanilla 1:40.

Iso-oktaaniin lisättiin MTBE:ä ja sisäisenä standardina käytettävää 1-propanolia. Tämän liuoksen kaasukromatografisen analyysin perusteella voitiin määrittää retentioajat MTBE:lle ja ISTD:lle sekä varmistaa, että iso-oktaani soveltuu käytettäväksi laimentamena.

MTBE:n standardiliuos valmistettiin iso-oktaaniin yhden välilaimennoksen kautta. Taulukossa 14 on esitetty STD 20:n valmistaminen.

Taulukko 14. STD 20:n valmistaminen

Pullo	Iso-oktaani (g)	Punnittu MTBE (g)	C8 + MTBE (g)	Laimennoskerroin	MTBE ppm
1	19,8912	0,0433	19,9345	460	2161
Pullo	Iso-oktaani (g)	Punnittu MTBE liuos 1 (g)	C8 + MTBE (g)	Laimennoskerroin	MTBE ppm
2	19,6403	0,1795	19,8198	110	20

Valmistettu STD 20 -liuos analysoitiin kolme kertaa kaasukromatografisesti. Näiden mittausten tulosten perusteella voitiin määrittää sisäisen standardin ja MTBE:n välinen yhteys. Taulukossa 15 on esitetty kaasukromatografian operointiolosuhteet ja mittausarvot.

Taulukko 15. Kaasukromatografian operointiolosuhteet ja mittausarvot

Injektori	Tyyppi: Split Lämpötila: 200 °C Split ratio: 10
Detektori	Tyyppi: FID Lämpötila 250 °C
Detektori kaasut	Vety: 35 ml/min Ilma: 300 ml/min Make up, tyyppi 29 ml/min
Kolonni	Tyyppi: WCOT Materiaali: FC Pituus: 60 m Sisähalkaisija: 0,25 mm Ulkohalkaisija: 0,4 mm Stationäärifaasin paksuus: 0,1 µm Täyte: Etyylisilikoni Kantokaasu: Typpi, 1 ml/min
Uuninlämpötilaohjelma	40 °C 7 min -> 30 °C/min -> 200 °C 10 min

Valmistettiin MTBE:n lisäysnäyte 2 naftaseokseen yhden välilaimennoksen kautta. Taulukossa 16 on esitetty lisäysnäyte 2:n valmistaminen. Liuoksen teoreettinen MTBE-pitoisuus on 22 ppm.

Taulukko 16. Lisäysnäyte 2:n valmistaminen

Pullo	Naftaseos (g)	Punnittu MTBE (g)	Nafta + MTBE (g)	Laimennoskerroin	MTBE ppm
1	67,9000	0,3518	68,2518	194	5103
Pullo	Naftaseos (g)	Punnittu MTBElisäys 1. (g)	Nafta + MTBElisäys1. (g)	Laimennoskerroin	MTBE ppm
1	73,0000	0,2522	73,2522	290	18

Iso-oktaanilla laimentamisen vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen tutkittiin valmistamalla kolme rinnakkaista näytettä, jotka laimennettiin iso-oktaanilla 1:40 ja analysoitiin kaasukromatografisesti kaksi kertaa. Taulukossa 17 on esitetty näiden mittausten tulokset, jotka poikkeavat huomattavasti teoreettisesta pitoisuudesta.

Taulukko 17. Iso-oktaanilaimennos 1:40

Näyte	MTBE-pitoisuus Näyte 1	ppm	MTBE-pitoisuus Näyte 2	ppm
1	142		175	
2	184		167	
3	159		192	

Iso-oktaanin laimennossuhteen muutoksen vaikutusta analysoituun MTBE-pitoisuuteen tutkittiin analysoimalla näytteitä erilaisilla laimennossuhteilla. Käytettiin kolmea eri laimennossuhdetta. Näiden mittausten tulokset on esitetty taulukossa 18, jotka poikkeavat huomattavasti teoreettisesta pitoisuudesta.

Taulukko 18. Iso-oktaanilaimennosmittaukset

Näyte	Laimennossuhde	MTBE-pitoisuus ppm Näyte 1	MTBE-pitoisuus ppm Näyte 2
1	1:30	277	310
2	1:20	255	292
3	1:10	335	261

Taulukossa 18 esitettyjen tulosten huomattavalla poikkeamalle ei löydetty mitään yksiselitteistä syytä. Tulosten laskukaava tarkastettiin useampaan kertaan ja testattiin toisilla lisäysnäytteillä poistaen näin liuoksen valmistusvirheen mahdollisuuden.

6 Johtopäätökset

6.1 Yhteenveto

Näytteenkäsittelyn olosuhteiden ja kaasukromatografisten parametrien muutoksilla ei päästy lopputulokseen, jolla MTBE-pitoisuuden määrittäminen olisi toistettavaa ja tulokset olisivat oikeita. Tutkimusten perusteella voidaan päätellä, että vakioidulla menetelmällä suoritetuilla analyyseillä saadaan MTBE:lle pitoisuus, joka on se, mitä näyte korkeintaan sisältää MTBE:ä.

6.2 Kiinteäfaasiuutto

Kiinteäfaasiuutto näytteenkäsittelynä naftalle ei ole toistettavaa. Vakioidulla näytteenkäsittelymenetelmällä rinnakkaisnäytteiden tulokset poikkeavat toisistaan enemmän kuin kaasukromatografian laskettu mittaasepävarmuus on. Mahdollisia toistettavuuteen vaikuttavia tekijöitä on useita. Kiinteäfaasiuuttokolonnilla ei saada puhdistettua tarpeeksi

analyysiä häiritsevää taustaa. Kromatogrammien visuaalisen tarkastelun perusteella havaitaan, että nafta sisältää samankaltaisia yhdisteitä kuin MTBE, jotka retentoituvat samaan aikaan detektorille GC-analyysissä. Samankaltaisten yhdisteiden mukana oleminen vaikuttaa tulosten hajontaan sekä niiden oikeellisuuteen.

Tulosten oikeellisuuteen vaikuttaa todennäköisesti eniten sisäisenä standardina käytetyn 1-propanolin ja MTBE:n erilainen kemiallinen rakenne. Eetteri- ja alkoholiryhmän poolisuudet ominaisuudet ovat erilaiset, eivätkä ne kolonnitestiin perusteella vaikuta absorboituvan kiinteäfaasiuuttokolonnin massaansa samalla tavalla.

6.3 Kaasukromatografisten parametrien muutokset

Pidemmällä kolonnilla saatiin MTBE:stä erottumaan toinen yhdiste. Tämä MTBE:n kanssa samankaltainen tuntematon yhdiste on suuri syy tulosten väliselle hajonnalle. Kaasukromatografisten parametrien muutoksilla ei päästy kuitenkaan tilanteeseen, jossa MTBE erottuisi selkeästi omana piikkinään. Määritysten perusteella alkuperäisessä menetelmässä esitetyillä GC:n operointiolosuhteilla on parhaat edellytykset MTBE:n erottamiseen.

6.4 Vaihtoehtoiset analyysitavat

6.4.1 Headspace

Työn aikana havaittiin, että headspacemenetelmällä MTBE saadaan erottumaan yksittäisenä yhdisteenä. Ongelmaksi muodostui liuottimena käytetty metanoli, joka häiritsee muita laitteella suoritettavia analyysejä. Headspacetekniikka voisi kuitenkin soveltua MTBE:n analysoimiseen, joko pelkästään tähän tarkoitukseen tarkoitettun laitteen avulla tai tutkimalla, olisiko mahdollista käyttää näytteen esikäsittelyssä uuttamiseen jotain toista liuotinta, joka ei häiritse muita analyysejä.

6.4.2 Kaasukromatografia-massaspektrometria

Tekniikalla voidaan nopeasti ja luotettavasti analysoida kaasukromatografisesti erotetut yhdisteet. Menetelmä soveltuu yhdisteille, jotka höyrystyvät ja kestävät kaasukromatografian lämpötilat.

Massaspektrometri liitetään suoraan kaasukromatografiin kiinni. Kaasukromatografian kolonnissa erotetut yhdisteet lentävät kantokaasuvirtauksessa retentioaikojensa mukaisessa järjestyksessä massaspektrometrin ionisaattoriin. Ionisaattorissa yhdisteet ionisoidaan ja detektoidaan massa/varaus -suhteen perusteella.

6.4.3 Kolonninkääntötekniikka

Menetelmässä kaasukromatografissa käytetään kahta erilaista kolonnia, joista toinen toimii ”jätekolonnina”. Varsinaiseen analyysikolonniiin ohjataan vain tietty osa näytteestä, joka sisältää MTBE:n ja ISTD:n. Tekniikan etuna on se, että suurin osa matriisin aiheuttamasta häiriöstä voidaan poistaa.

6.4.4 Tislaus

Naftan analyysiä häiritsevien komponenttien vaikutuksia voitaisiin poistaa esikäsittelemällä naftaa tislaamalla. Kaasukromatografiin injektoidisiin näyte vain halutun kiehumispisteen alapuolisesta fraktiosta. Tällä tavalla esikäsittelemällä näytteen voidaan poistaa tehokkaasti matriisin aiheuttamia häiriöitä ja vähentää kaasukromatografikolonnin kuormitusta.

Lähteet

1. Borealis. 2015. Borealis Groupin kotisivut. Verkkosivu: www.borealisgroup.com. Luettu 22.10.2015.
2. IPCS. 2010. Metyylitertiäributyylieetterin kansainvälinen kemikaalikortti. Verkkosivu. <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin1164.htm>. Luettu 20.9.2015.
3. Borealis test method (BTM). BTM15008. 2014. MTBE:n määrittämisen menetelmäohje.
4. Frequently asked questions (FAQ) archives. 2014. Verkkosivu. <http://www.faqs.org/faqs/sci/chem-faq/part6/section-1.html>. Luettu 25.9.2015.
5. Opetushallituksen oppimateriaali. Erotusmenetelmät. Verkkosivu. http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-1_yleista_erotusmenetelmista.html. Luettu 18.9.2015.
6. Sigma-Aldrich. 2015. Guide to solid phase extraction. Verkkosivu: <http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf>. Luettu 18.9.2015.
7. Wake forest university department of chemistry. Extraction. Verkkosivu: <http://www.wfu.edu/chemistry/courses/organic/extract/extraction.htm>. Luettu 17.9.2015.
8. Opetushallituksen etälukio. Aineidenerotusmenetelmiä. Verkkosivu: <http://www02.oph.fi/etalukio/opiskelumodulit/kemia/labra/menetelma.html>. Luettu 18.9.2015.
9. Quantitative chemical analysis. Daniel C. Harris. Eight edition. 2010.
10. Laboratorion analyysitekniikka. Soili Jaarinen & Jukka Niiranen. 5. painos 2005.
11. Basic gas chromatography. Harold M. McNair & Ernest J. Bonelli. 5. painos. 1968.
12. Opetushallituksen oppimateriaalit. Kaasukromatografia. Verkkosivu: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html. Luettu: 20.6.2015.
13. Image and video exchange forum for analytical chemistry. 2011. Verkkosivu: <http://community.asdlib.org/imageandvideoexchange/forum/2011/06/21/gc-columns/>. Luettu 28.7.2015.
14. Industrial gas chromatographic trace analysis. Horst Hachenberg. 1973.
15. Chemwiki. Verkkosivu: http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/12_Chromatographic_and_Electrophoretic_Methods/12D%3A_Gas_Chromatography. Luettu 8.9.2015.

16. Media of activities and experiments. Verkkosivu: <http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/GC/GC.htm>. Luettu: 20.10.2015.

MTBE:n määrittäminen naftasta

MTBE:n analysointi naftanäytteestä

Tämä menetelmä kuvaa MTBE:n määrittämisen keveistä nafta-luokan hiilivedyistä sisäisen standardin (istd) tekniikalla. Hiilivetyseoksessa oleva MTBE absorboidaan silikageelimassan, josta naftakomponentit pestään dikloorimetaanilla ja jäljelle jäänyt MTBE ajetaan ulos silikageelimassasta metanolin avulla. Määrittäminen tehdään metanoliliuoksesta johon uuttoaineessa ollut MTBE ja sisäinen standardi ovat liuenneet. Menetelmä soveltuu MTBE:n määrittämiseen ppm tasolla.

Näytteiden käsittely tulee suorittaa vetokaapissa koska hiilivedyt ovat herkästi syttyviä ja näytteen otossa tai mittauksissa tulee huomioida niiden syttymisherkkyys.

Analyysin suoritus:

Naftanäyte punnitaan ampulliin 5-10 g, lisätään istd (1-C₂OH) 1 µl, sekoitetaan.

- Laita kertakäyttöinen Spe-koloni telineeseen laita astia alle ja pipetoidaan 2 ml dikloorimetaania. Ajetaan typen avulla läpi (n. 20 sek.)
- Pipetoidaan nafta+istd liuosta 4 ml koloniin ja ajetaan typellä läpi (1-2 min) eli kohtuullisen hitaasti
- Poistetaan naftan matriisi huuhtelemalla Spe-koloni viiteen (5) kertaan 2ml:lla dikloorimetaania (20 sek/2ml). Viimeisen huuhtelun jälkeen kolonia kuivataan 10-15 sek .
- Poistetaan "jäteastia" ja laitetaan tilalle näyteampulli
- Pipetoidaan 2 ml metanolia Spe- koloniin ja ajetaan typellä läpi

Tästä Spe-kolonin läpi ajetusta metanolista (2 ml) analysoidaan naftanäytteen MTBE pitoisuus. AD38/M3810 laitetaan AD:lle näytteen paino sekä käytetty istd:n määrä µl. Syötetään 1 µl start ja kanava päälle.

Standardikortti

BOREALIS POLYMERS OY
Petrokemian laboratorio

Standardikortti

GC-STANDARDIEN PITOISUUDET

Standardi : RN3850_093
Tehty : 8.4.2015
Tekijä : TOH
Säilyvyys vko : -
Viim käyttö vko : -
Käyttö : MTBE / NAFTA
GC-menetelmä : M3850
Test. menetelmä : BTM15008

RN3850/1	Punnittu g	Pit p-%	Valmistaja	Tuote n:o
ETANOLI		0,0000	Alko	AA
MTBE	0,06220	0,0788	FF-Chem	UN2398 K20982543
CH3OH	78,9130		FF-Chem	UN1230 I113812330
	78,9752			

RN3850/2	Punnittu g	MTBE p-%	Etanoli p-%
RN3850/1	0,5613	0,0006	0,0000
CH3OH	79,1420		
	79,7033		

Punnitaan standardia tarkasti 4 - 10 g ja lisätään 1-C3OH (ISTD) 1 µl

CDS-raportin laskennallinen ISTD-pit.

1-C3OH / ISTD-PIT. p-%

Determination of methyl tert-butyl ether (MTBE) in Chinese fuels by gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography/flame ionization detector

LIU Jie-min^{1,2}, CHENG Wei¹, WEN Mei-juan², JIANG Gui-bin^{1,*}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China. E-mail: ghjiang@mail.mee.ac.cn;

2. Department of Chemistry, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A method was developed to determine the concentration of methyl tert-butyl ether (MTBE) in gasoline, diesel and heating oil by gas chromatography (GC) with mass spectrometry (GC-MS) or flame ionization detection (FID). The diluted gasoline was directly injected into the GC, and the complete separation of MTBE from co-eluting hydrocarbons was not required. GC/MS or GC/FID method can be used to analyze MTBE in different concentration range and have good consistency.

Keywords: methyl tert-butyl ether (MTBE); GC/MS; GC/FID

Introduction

Methyl tert-butyl ether (MTBE) has been widely used in many countries as an oxygenated additive and octane enhancer to reduce air pollution in unleaded gasoline. In America, the concentration of MTBE in gasoline has been increased to as high as 15% in response to the 1990 Clean Air Act and to meet the requirement of the USEPA's Reformulated Gasoline and Oxygenated Fuel Programs (USEPA, 1998), while the unleaded gasoline containing MTBE has just been used for only a few years in China. However, MTBE need also to be specified and controlled not only for fuel-quality reasons but also because they can pollute the environment as well. It is now a matter of concern that these compounds, under the engine internal combustion conditions, form ozone, and their emissions also contain NO_x and form-aldehyde (Garcia, 1993). The tumorigenicity of MTBE has also been studied in long-term bioassays (Bird, 1997; Rudo, 1995). It has been found that MTBE exposure increased the incidence of liver tumors in female mice and testicular tumors in male rats (Belpoggi, 1995).

In an attempt to accurately determine MTBE that would comply with trade and government parameters, analytical methods for the unambiguous identification and quantification of the MTBE present in complex gasoline mixture have been developed. Spectrometric techniques, including Fourier transform infrared method (Guardia, 1993) and nuclear magnetic resonance method (Meusinger, 1996), have applied for the determination of MTBE in gasoline. Recently, gas chromatography and other chromatographic techniques have been extensively employed for the determination of MTBE in gasoline (Kanal, 1994), water (Halden, 2001; Church, 1997), urban air (Pankow, 1997). However, complex column switching or troublesome extraction procedure was

generally required to isolate MTBE from the interfering hydrocarbons. In addition, the linear response range and detection limit were not satisfying.

A method was developed to determine the concentration of MTBE in gasoline, diesel and heating oil in this paper. The diluted gasoline was directly injected into the gas chromatograph. Because the base ion in the electron impact mass spectrometry of MTBE is *m/z* 73, but *m/z* 73 ion are not the common fragment ions of the alkanes, alkenes and naphthenes of the fuel samples, a complete separation of MTBE from co-eluting hydrocarbons was not required. GC/MS or GC/FID method can be used to analyze MTBE in different concentration range and have good consistency.

1 Materials and methods

1.1 Reagents

MTBE standard was obtained from Acros Company. All solvents and reagents used were of analytical reagent grade or better.

1.2 Sample preparation

MTBE standard, gasolines (90 #, 93 #) and other fuels were directly dissolved into isooctane for the determination. For GC-MS, the gasolines were diluted 10000 times, and for GC-FID, the gasolines were diluted 40 times because of the relatively lower sensitivity. All MTBE standard solutions were prepared by spiking MTBE standard to the isooctane. The solutions were kept in refrigerator avoiding the evaporation of MTBE and isooctane.

1.3 GC-MS operating conditions

MTBE was analyzed with a Shimadzu GC/MS-QP5050A system. Operating conditions were as follows: DB-1 capillary column (30 m × 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 μm), helium carrier pressure, 70.0 kPa; injector temperature, 230 °C; split ratio, 10:1; interface temperature, 230 °C;

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (No. 20077030); * Corresponding author

oven temperature programme, 40 °C for 4 min, then ramped at 20 °C/min to 250 °C for 10 min. The detector was operated in the selective ion monitoring (SIM) for $m/z = 73$ ion. Because MTBE eluted earlier than isooctane and other ingredients in gasoline, the filament had to be shut down before the elution of isooctane. The acquisition time ranged from 1.10 min to 2.50 min. Concentrations were determined from integrated peak areas. Injections of 1.0 μl were used by hand. Calibration curves for MTBE were prepared in the range of 0.1–10 $\mu\text{g/ml}$.

1.4 GC-FID operating conditions

An HP 6890 GC system (Hewlett-Packard) with FID was used. The optimized conditions for the HP-1 capillary column (30 mm \times 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 μm) were as follows: the injector port was held at 200 °C with a split ratio of 10:1, injections of 1.0 μl were used by hand; column head pressure 91.2 kPa; flow rate of N_2 carrier gas 1.3 ml/min. The flame ionization detector temperature 250 °C; oven temperature was maintained at 40 °C for 4 min, then ramped to 250 °C at 30 °C/min, and held for 5 min.

2 Results and discussion

2.1 GC-MS

Electron impact fragmentation of MTBE yielded an abundant $m/z = 73$ ion, due to the loss of a methyl group ($\text{CH}_3 = 15$ amu) from the compound. This highly stable ion fragment was almost unique to the ether in the gasoline mixture and was, therefore, a suitable candidate for SIM studies.

As this technique was extremely selective and sensitive, some test samples were pre-diluted in order to prevent overloading of the detector and thereby producing a non-linear response. And because MTBE eluted from the capillary column very quickly, it was difficult to find an appropriate reagent that could elute earlier than MTBE. Isooctane was chosen as the diluent, as it did not co-elute with MTBE ($t_R > 3$ min) and had no background using this type of capillary column. To prevent the overloading of the detector, the filament must be turned off before the elution of isooctane. The turn-on time of the filament was between 1.10 min and 2.50 min, during which MTBE eluted at 1.73 min and could be fully detected. Fig. 1 shows the elution of MTBE using SIM model. There was no other intervene during this period of time. To make the high-boiling point ingredients of

gasoline elute easily and decrease the overall analysis time, after the elution of MTBE the oven temperature was rapidly heated to bring off the remaining hydrocarbon components.

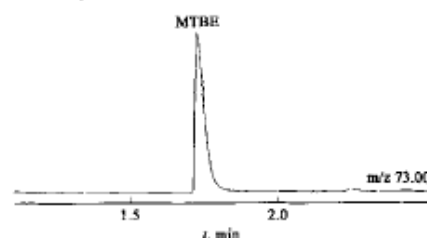


Fig. 1 Chromatogram of MTBE in SIM model

It was possible to accurately determine the concentration of MTBE, as it was clearly resolved with the retention time in 1.73 min. Further confirmation of the presence of MTBE may be made by obtaining full scan mass spectra shown in Fig. 2.

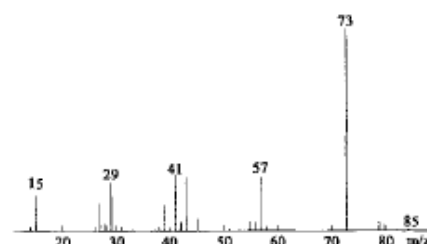


Fig. 2 Full scan mass spectra of MTBE

Calibration standards of 0.1–10 $\mu\text{g/ml}$ MTBE were prepared in isooctane without internal standards. In previous work, tertiary butyl alcohol, isopropyl alcohol or *n*-propyl alcohol was used as internal standards, and the ethers were separated from the gasoline by using a large amount of acetonitrile. The linear response ranged from 0.2 to 1.2 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$, so the detection limit was relatively high and the linear response range was narrow (Kanal, 1994). However, in this experiment, the gasolines were diluted 10000 times and were directly injected into the gas chromatograph. The data showed no significant background interference from hydrocarbon components of the diluted gasolines in the retention time interval where MTBE eluted from the chromatograph. The ionizing voltage was 0.95 kV, which greatly contribute to the low detection limit (0.1 $\mu\text{g/L}$). A wide linear range of 0.1–

Table 1 The GC/MS determination of MTBE in Chinese fuels

Samples	Mean concentration of MTBE, vol% (n = 5)	RSD, % (n = 5)	Spike, vol% (n = 5)		Recovery, %
			Real value	Determined value	
90 # gasoline	3.240	0.4234	0.600	0.664	110.7
93 # gasoline	2.004	0.3036	1.000	1.087	108.7
Diesel	0	–	2.500	2.736	109.4
Kerosene	0	–	2.500	2.849	113.9
Heating oil	0	–	2.500	2.765	110.6

10 $\mu\text{g/ml}$ was obtained and the linear regression coefficient was 0.9994.

The amount of MTBE in several commercial fuels sold in China was determined. It was found that there was no existence of MTBE in diesel, kerosene and heating oil. The results obtained are given in Table 1.

2.2 GC-FID

The parameters of inlet and detector were optimized. Different split ratio, flow rates of H_2 , air and makeup gas were tested to determine the effects on detector signal. The optimized conditions were as follows: split ratio 10:1, H_2 flow rate 30 ml/min, air flow rate 400 ml/min, makeup gas flow rate 20 ml/min.

FID detector has a relatively low sensitivity to MTBE. Gasoline samples were diluted in isooctane 40 times for the determination. Because most hydrocarbon compound can get signals on FID, it is imperative to separate MTBE from other ingredients in gasoline. In this experiment, a low initial oven temperature 40°C was kept for 3 min, MTBE got a good separation from other compounds and eluted at 2.08 min shown in Fig.3, which could be validated on MS detector by full scan mode. The integrated peak areas were used to determine the concentration and got a wide linear response curve between 10–1000 $\mu\text{g/ml}$, the linear regression coefficient was 0.9989.

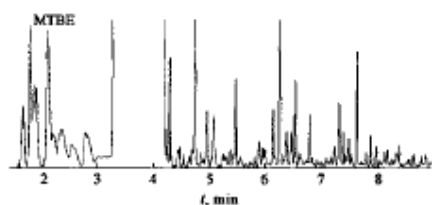


Fig.3 Chromatographic separation of MTBE by GC/FID

Table 2 summarized the comparison of concentrations of MTBE in gasoline samples by GC/MS and GC/FID. As can be seen, the concentrations obtained by GC/FID were in good agreement with the results obtained by GC/MS.

Table 2 GC/FID determination of MTBE in Chinese gasolines

Type of gasoline	Mean concentration of MTBE, vol% (n = 5)	RSD, % (n = 5)	Results by GC/MS, vol% (n = 5)	Relative deviation, vol% (n = 5)
90 #	3.447	0.100	3.240	0.207
93 #	2.674	0.135	2.004	0.670

3 Conclusions

The methods of GC/MS and GC/FID were developed to

analyze percent quantity of MTBE in unleaded gasolines sold in China, since the use of unleaded gasoline containing MTBE is being developing and the oncogenicity of MTBE has been found. Direct injection of diluted sample using optimized GC/MS conditions made the analytical method in this research accurate, simple, fast and reproducible for the analysis of MTBE. There was almost no interference in the chromatographic retention intervals of the diluted gasoline sample where MTBE eluted. The linear range for the SIM mode ($m/z = 73$) under optimized conditions were 0.1 to 10 $\mu\text{g/ml}$. The detection limit was 0.1 $\mu\text{g/L}$. When using FID to replace MS detector, a wider linear response range was got from 10 $\mu\text{g/ml}$ to 1000 $\mu\text{g/ml}$. GC/MS or GC/FID can be used to determine different concentration ranges of MTBE sample with consistent results.

References:

- Belpoggi F, Soffritti M, Maltoni C, 1995. Methyl tertiary-butyl ether (MTBE)—a gasoline additive—causes testicular and lymphohaemopoietic cancers in rats [J]. *Toxicol Ind Health*, 11:119–149.
- Bird M G, Burleigh-Flayer H D, Chao J S *et al.*, 1997. Oncogenicity studies of inhaled methyl-tertiary-butyl ether (MTBE) in CD-1 mice and F344 rats [J]. *J Appl Toxicol*, 17: S45–S55.
- Church C D, Isabelle L M, Pankow J F *et al.*, 1997. Method for determination of methyl tert-butyl ether and its degradation products in water [J]. *Environ Sci Technol*, 31: 3723–3726.
- Garcia F X, Lima L D, Medina J C, 1993. Determination of methanol and methyl tert-butyl ether in gasoline by infrared spectroscopy using the circle cell and multivariate calibration [J]. *Appl Spectr*, 47: 1036–1039.
- Guardia M, Gallignani M, Garrigues S, 1993. Flow-injection derivative Fourier transform infrared determination of MTBE in gasoline [J]. *Anal Chim Acta*, 282:543–550.
- Halden R F, Happel A M, Schoen S R, 2001. Evaluation of standard methods for the analysis of methyl tert-butyl ether and related oxygenates in gasoline-contaminated groundwater [J]. *Environ Sci Technol*, 35:1469–1474.
- Kamal H, Inouye V, Coo R *et al.*, 1994. GC/MS analysis of MTBE, ETBE, and TAME in gasolines [J]. *Anal Chem*, 66: 924–927.
- Mensingher R, 1996. Gasoline analysis by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Fuel*, 75: 1235–1243.
- Pankow J F, Thomson N R, Johnson R L *et al.*, 1997. The urban atmosphere as a non-point source for the transport of MTBE and other volatile organic compounds (VOCs) to shallow, groundwater [J]. *Environ Sci Technol*, 31: 2821–2828.
- Song H, Duttweiler C M, Lemley A T, 1999. Analysis of methyl tert-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems [J]. *J Chromatogr A*, 857: 205–216.
- Rude K M, 1995. Methyl tertiary-butyl ether (MTBE)—evaluation of MTBE carcinogenicity studies [J]. *Toxicol Ind Health*, 11:167–173.
- US Environmental Protection Agency, 1998. Questions & answers about methyl tert-butyl ether (MTBE) [R]. Office of Air and Radiation, Office of Mobile Sources, Fuels and Energy Division. July 29, 1998.

(Received for review July 4, 2003. Accepted September 1, 2003)