

Liisa Tero

PUUPOHJAISTEN POLTTOAINEIDEN SAVUKAASUANALYYSIT GC-MENETELMILLÄ

PUUPOHJAISTEN POLTTOAINEIDEN SAVUKAASUANALYYSIT GC-MENETELMILLÄ

Liisa Tero
Opinnäytetyö
Kevät 2016
Energiatekniikan koulutusohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu
Energiatekniikka

Tekijä: Liisa Tero

Opinnäytetyön nimi: Puupohjaisten polttoaineiden savukaasuanalyysit GC-menetelmillä

Työn ohjaaja: Eija Hakala

Työn valmistumislukukausi- ja vuosi: kevät 2016

Sivumäärä: 47 + 6

Opinnäytetyön tilaajana oli Oulun ammattikorkeakoulu. Työn tavoitteena oli tehdä Shimadzu GC-2010 -kaasukromatografille (GC-FID) käyttöohje ja tutkia laitteen soveltuvuutta savukaasujen määrittämiseen. Samalla testattiin kaasumaisten näytteiden näytteensyöttöä.

Työssä perehdyttiin haihtuvien hiilivetyjen esiintymiseen puupohjaisten polttoaineiden savukaasuissa. Tämän pohjalta suunniteltiin työn toteutus. Savukaasunäytteitä otettiin Aritermin BioCompin pellettilämmityslaitteistosta sekä laboratoriossa tehdyistä polttokokeista.

Shimadzun GC-2010 GC-FID-laitteella ei onnistuttu määrittämään haihtuvia hiilivetyjä koska laitteistolle hankittu kolonni ei soveltunut haihtuvien hiilivetyjen määrittämiseen. Laitteen kaasumaisten näytteiden näytteensyöttöä käytettiin manuaalisesti, ja siksi näytteensyöttö ei ollut toistettava. Tästä syystä otettiin käyttöön muita tutkimusta tukevia menetelmiä.

Savukaasujen määrittämistä jatkettiin Agilentin 490 micro GC:llä ja Agilentin 5975C VL MSD GC-MS-laitteella. Mikro-GC:llä määritettiin savukaasunäytteiden metaanipitoisuutta, mutta metaanipitoisuudet olivat liian matalat. TD-GC-MS-laitteistolla määritettiin savukaasuista haihtuvia hiilivetyjä. Näytteensyöttöyksikkönä oli Markersin ULTRA TD. Näytteenkäsittely-yksikkönä oli Markersin Thermal desorber (TD). TD-GC-MS-laitteella tunnistettiin savukaasujen hahtuvia hiilivetyjä.

Tämä opinnäytetyö antaa suuntaviivat savukaasunäytteiden määrittämisen kehittämiseen. Shimadzun GC-FID-laitetta paremmin määrittämisessä voisi toimia TD-GC-MS ja mikro-GC. Myös pellettilämmityslaitteiston näytteenotossa havaittiin kehittämisen varaa.

Asiasanat: savukaasut, bioenergia, VOC, OGC, GC-FID, TD-GC-MS, Mikro-GC

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ.....	3
SISÄLLYS.....	4
SANASTO.....	6
1 JOHDANTO.....	7
2 PUUPERÄISET POLTTOAINEET	8
2.1 Puuperäinen lämmitys Suomessa	8
2.2 Puun palaminen ja päästöt	9
2.3 Puupelletti.....	11
3 HAIHTUVAT HIILIVEDYT PUUPERÄISTEN POLTTOAINEIDEN SAVUKAASUISSA	12
3.1 Haihtuvat hiilivedyt pellettien laboratoripoltoissa	12
3.2 Haihtuvat hiilivedyt pellettilämmityslaitteiston savukaasuissa.....	14
3.3 Haihtuvat hiilivedyt puunpolttokattilan savukaasuista.....	16
3.4 Haihtuvat hiilivedyt puun epätäydellisessä palamisessa	18
3.5 Pelletin polton savukaasujen ympäristötarkastelua	20
4 LAITTEET JA NÄYTTEENOTTO.....	21
4.1 Kaasukromatografia	21
4.1.1 Kantajakaasut	22
4.1.2 Injektointi.....	22
4.1.3 Kolonnit.....	23
4.1.4 Detektorit.....	23
4.1.5 Termodesorptio.....	25
4.1.6 Sorbenttiputki	25
4.2 Agilent 490 Micro GC	26
4.3 Aritermin BioComp pellettilämmityslaitteisto.....	27
4.4 Työssä käytetyt pelletit	28
4.5 Pellettilämmityslaitteiston näytteenotto.....	28
4.6 Pellettien polttokokeet laboratoriossa.....	29
4.7 On-line-mittari KANE KM900.....	30
5 KOKEELLINEN OSUUS	31
5.1 Käyttöohje GC-FID:lle	31
5.2 Alustavat tutkimukset GC-FID:llä.....	33

5.3	Analyysit ja tulokset GC-FID:llä	34
5.4	Analyysit TD-GC-MSD-laitteella	36
5.5	Tulokset TD-GC-MSD-näytteistä	36
5.6	Analyysit mikro-GC:llä	39
6	YHTEENVETO	41
	LÄHTEET	44
	LIITTEET	47

SANASTO

FAME:	Fatty Acid Methyl Ester / Rasvahapon metyyliesteri
GC-FID	Gas Chromatography-Flame Ionised Detector /Kaasukromatografi-liekki-ionisaatiodetektori
ISTD	Internal Standard / Sisäinen standardi
Kondenssivesi	Kylmälle pinnalle tai jäähdytyslaitteistoihin tiivistyvä vesi.
OGC	Organic Gaseous Carbon / Volatile Hydrocarbons/ Orgaaninen kaasumainen hiili / haihtuvat hiilivedyt vrt. VOC
Pilke	Pyöreästä puusta katkaistu ja halkaistu tai salvottu polttopuu.
Pyrolyysi	Kemiallinen reaktio, jossa orgaanisia kiinteitä aineita hajotetaan kuumentamalla hapettomissa olosuhteissa.
Retentioaika	Aika joka kuluu yhdisteen kulkeutumiseen kromatografisen systeemin läpi.
TDC	Lämmönjohtokykydetektori
TD-GC-MSD	Thermodesorption-Gas Chromatography-Mass Selective detector / Thermodesorptio-kaasukromatografi-massaselektiivinen detektori
VOC	Volatile Organic Compound / haihtuvat orgaaniset yhdisteet, vrt. OGC

1 JOHDANTO

Haihtuvien hiilivetyjen määrittäminen (VOC, OGC) on yleinen tapa seurata polton tehokkuutta ja savukaasujen ympäristövaikutuksia. OGC-pitoisuudet mitataan yleensä kokonaispitoisuuksina. Eritehoisille polttolaitteistoille on asetettu OGC-pitoisuuksille raja-arvoja, jotka sisältävät myös metaanipäästöt. Metaanin määrittäminen on tärkeää, sillä sitä on suurin osa savukaasuista. Poltossa metaania muodostuu aina jossain määrin. Se on yli 10 kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu kuin hiilidioksidi, ja sen pitoisuus vaikuttaa polton ympäristövaikutuksiin voimistaen kasvihuoneilmiötä.

Savukaasujen sisältämät haihtuvat hiilivedyt vaikuttavat eri tavoin ihmisten terveyteen ja ilmastoon. Ihmisten terveyteen vaikuttavia yhdisteitä ovat esimerkiksi eteeni ja bentseeni. Ne ovat mm. karsinogeenisia yhdisteitä. Pelletinpoltossa eteenin ja bentseenin pitoisuudet ovat pääsääntöisesti pieniä.

Opinnäytetyön tarkoituksena on tehdä käyttöohjeet Shimadzu GC-2010 -kaasukromatografille (GC-FID) sekä tutkia pelletinpoltton savukaasunäytteistä haihtuvia hiilivetyjä. Tavoitteena on tutkia, miten kaasukromatografi, kaasunäytteiden näytteensyöttö ja kolonni soveltuvat savukaasunäytteiden OGC-yhdisteiden määrittämiseen.

Opinnäytetyössä käsitellään erilaisten puuperäisten polttoaineiden savukaasututkimuksia. Aiempien tutkimusten tuloksia ja uuniohjelmia käytetään GC-FID-laitteen menetelmien pohjana. Opinnäytetyössä käydään läpi työssä käytettyjen laitteiden toimintaperiaatteet.

GC-FID -laitteen lisäksi savukaasujen määrittämiseen käytetään mikrokaasukromatografia (mikro-GC) sekä termosorptio-kaasukromatografi-massaspektrometriä (TD-GC-MSD). Mikro-GC- ja TD-GC-MSD-laitteet ovat tutkimusta tukevia menetelmiä.

Savukaasunäytteet otettiin Aritermin BioComp 60 kW:n pelletinpolttolaitteiston savukaasuista. Savukaasunäytteitä on otettu erilaisista palotilanteista. Pellettejä on poltettu myös laboratorioissa pienessä mittakaavassa. Laboratoriokokeissa on käytetty samoja pellettejä, joita käytetään kattilassa.

2 PUUPERÄISET POLTTOAINEET

Bioenergia on uusiutuvaa energiaa, jota saadaan biomassoista. Bioenergia on hiilidioksidineutraalia, koska sen poltossa vapautuva hiili sitoutuu takaisin kasvavaan biomassaan. Sama hiilimäärä vapautuu biomassasta sen hajotessa luonnossa kuin poltettaessa. (1.)

Bioenergiaa tuotetaan puuperäisistä materiaaleista, kuten peltobiomassoista, biokaasusta sekä kierrätys- ja jätepolttoaineiden biohajoavasta osasta. Suomessa puun merkitys on keskeinen bioenergian tuotannossa. Peltobiomassoilla, kierrätyspolttoaineilla, biopohjaisilla polttonesteillä ja biokaasulla tuotetun energian merkitys on ollut vähäinen. Niiden merkitys on kasvamassa, kun etsitään vaihtoehtoja fossiilisille polttoaineille ja pyritään asetettuihin ympäristötavoitteisiin. (1.)

Kun käytetään biomassaa energiantuotannossa, voidaan vähentää fossiilisten polttoaineiden käyttöä. Biomassan käyttö vähentää ympäristön hiilidioksidikuormaa ja raskasmetallipäästöjä. Käyttämällä kotimaista biomassaa turvataan samalla Suomen energian omavaraisuutta ja huoltovarmuutta. Samalla luodaan työpaikkoja. (1.)

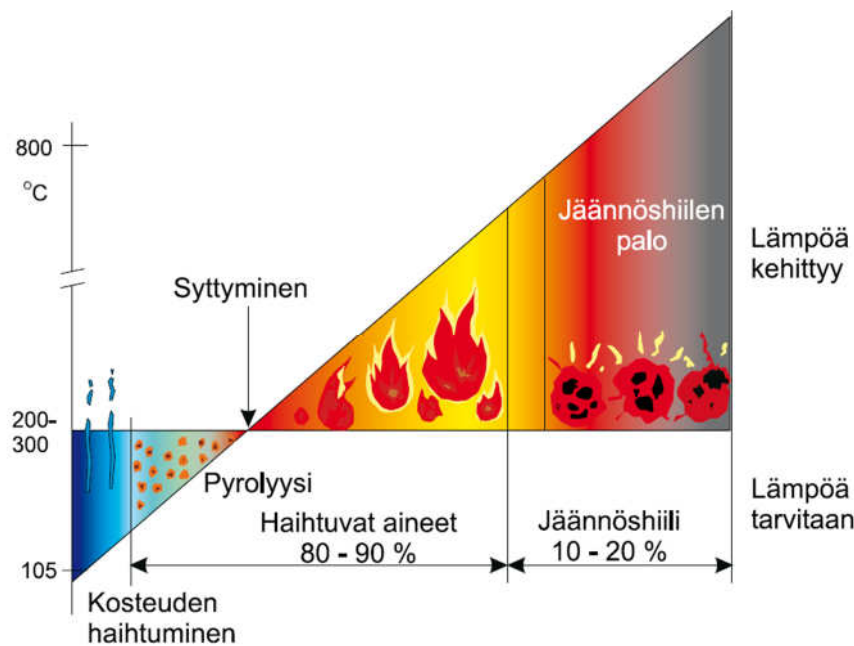
2.1 Puuperäinen lämmitys Suomessa

Suomessa vuonna 2006 pientalojen lämmityksestä 35 % oli toteutettu puuperäisillä polttoaineilla. Vuonna 2006 pientalot muodostivat 40 % Suomen asuntokannasta. Suomessa on noin 2,9 miljoonaa tulisijaa ja lisäksi 1,1 miljoonaa puukiuasta. (2, s. 8.)

Tulisija on nykyisin harvoin ainoa lämmitysmuoto, mutta se on edelleen merkittävä lisälämmön lähde. Kattila- tai kattila-poltinjärjestelmissä yleisimmät polttoaineet ovat pilke tai pelletti. RST Tutkimus Oy:n mukaan Suomessa 410 000 pientaloa lämpiää puupolttoaineella. Puupellettejä käytetään lämmitykseen noin 20 000 pientalossa. (2, s. 8.)

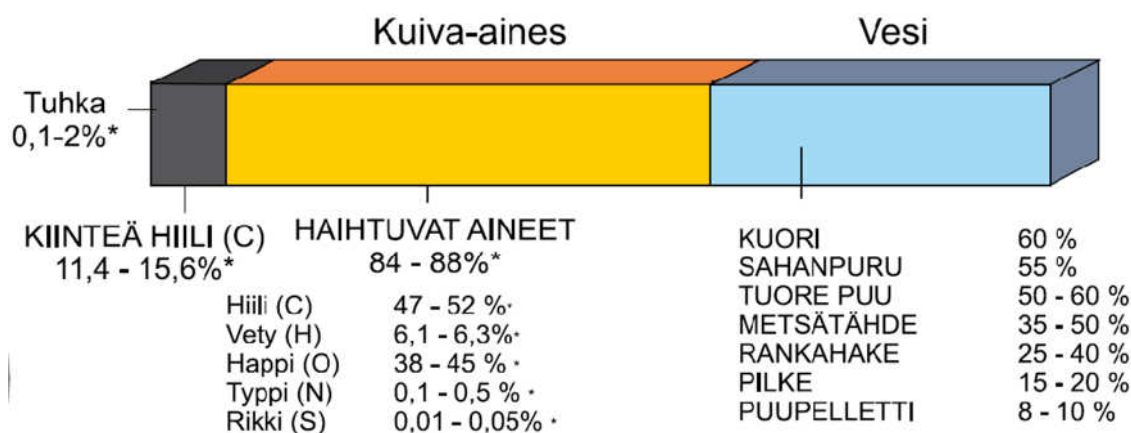
2.2 Puun palaminen ja päästöt

Puun palamisesta voidaan erottaa eri vaiheita, kuten kosteuden haihtuminen, syttyminen, pyrolyysi ja jäännöshiilen palaminen. Lämpöä kuluttavia vaiheita ovat kosteuden haihtuminen, syttyminen ja pyrolyysi. Lämpöä tuottavia vaiheita ovat haihtuvien aineiden ja jäännöshiilen palaminen. Kuvassa 1 on puun palamisen vaiheet. Kuvasta on nähtävissä, milloin palaminen kuluttaa ja tuottaa lämpöä sekä palamisen lämpötilat eri vaiheissa. (2, s. 41–42.)



KUVA 1. Puun palamisen eri vaiheet (2, s. 42)

Kuvassa 2 on esitetty polttopuun koostumus. Tuhkan osuus puussa on 0,1–2,0 % ja siinä on kiinteää hiiltä noin 11,4–15,6 %. Kuiva-aineessa on haihtuvia aineita 84–88 %. Merkittävin osa haihtuvista aineista on hiiltä, jota on 47,0–52,0 %. Hapen osuus haihtuvista aineista on 38,0–45,0 %. Vedyn osuus on 6,1–6,3 %. Puussa on lisäksi typpeä sekä hyvin vähäisessä määrin rikkiä. Vesipitoisuus vaihtelee sen mukaan, onko kyseessä tuore puu vai polttoon kuivattu ja pilkottu pilke. Kuvassa 2 on myös merkitty puupellettien vesipitoisuus, joka on noin 8–10 %. (2, s. 41–42.)



* Osuus kuiva-aineen painosta, %

KUVA 2. Puun koostumus (2, s. 41)

Lämpötila vaikuttaa merkittävästi pyrolyysissä muodostuviin tuotteisiin ja pyrolyysinopeuteen. Pyrolyysituotteet voidaan jakaa karkeasti keveisiin ja raskaisiin hiilivetyihin, lähinnä tervaan. Hitaassa lämpötilan nousussa ja alhaisessa palolämpötilassa muodostuu tervaa ja jäännöshiiltä. Nopeassa lämpötilan nousussa ja korkeassa palolämpötilassa muodostuu keveitä hiilivetyjä ja vähemmän jäännöshiiltä. Jäännöshiilen palaminen on liekitöntä palamista, ja sen energiasisältö on 25–50 % kokonaisenergiasta. (2, s. 43–44.)

Palamisen hyötysuhteeseen ja päästöihin vaikuttavat tulipesän kaasujen lämpötila, happipitoisuus ja palamisilman sekoittuminen ja tulipesän seinämien lämpötila. Lisäksi hyötysuhteeseen ja päästöihin vaikuttavat polttoaineen ominaisuudet, kuten palakoko ja kosteus. Myös polttoaineen määrä ja sijoittaminen tulipesään vaikuttavat palamiseen. Suurella polttoainemäärällä syntyy suuri määrä kaasuja kerralla. Tällöin riskinä on, ettei hapen määrä riitä täydelliseen palamiseen ja ettei sekoittuminen ei ole riittävää. Osa syntyneistä pyrolyysikaasuista jäävät palamatta ja syntyy terveydelle haitallisia savukaasupäästöjä. Palamattomien pyrolyysikaasujen seurauksena myös polton hyötysuhde laskee. (2, s. 44.)

Savukaasuihin vaikuttaa palamisen tehokkuus. Palamisessa syntyy aina hiilidioksidia ja vettä. Palaminen on yleensä aina jossain määrin epätäydellistä ja silloin palossa muodostuu hiilimonoksidia, hiilivetyjä ja hiukkaspäästöjä. Suurin osa kaasuista on metaania. Puun rikkipitoisuus on matala, joten palamisessa syntyy vain vähäisiä määriä rikkidioksidia. Puun typpipitoisuus on matala. Typen oksidien muodostumiseen vaikuttaa lämpötila ja käytetty polttoaine. Savukaasupäästöihin vaikuttaa palamisen olosuhteiden lisäksi käytetty polttoaine. (2, s. 45.)

2.3 Puupelletti

Pelletit on yleensä valmistettu puunjalostusteollisuuden sivutuotteista, kuten sahanpurusta, kutterilastuista ja hiontapölystä. Puumassa jauhetaan hienoksi ja puristetaan. Puristuksessa muodostuu lämpöä ja lämmön vaikutuksesta puusta vapautuu ligniiniä, joka sitoo pelletit yhteen. Pelleteistä tulee tasalaatuisia ja kuivia. (3.)

Pellettien kosteuspitoisuus on noin 10 %, joten pelletti ei jäädy eikä homehdu. Pelletin energiasältö on keskimäärin 4,75 kWh/kg. Pellettien pituus on 10–30 millimetriä. Pellettien kosteuspitoisuus on yleensä puolet pienempi polttopuuhun verrattuna. Pellettien lämpöarvo on parempi kuin esimerkiksi hakkeen ja lämpöarvo voi olla lähes nelinkertainen kosteaan hakkeeseen verrattuna. Pellettien säilytysolosuhteisiin tulee kiinnittää huomiota alhaisen kosteuspitoisuuden vuoksi. Pelletit eivät saa päästä kastumaan. (3; 4; 5.)

Asuinrakennusten savukaasuista mitattujen haihtuvien hiilivetyjen keskiarvopitoisuudet ovat tavallisesti matalampia pellettien poltossa kuin polttopuilla tai muilla jalostamattomilla polttoaineilla (5). Pellettilämmityksellä saavutetaan myös matalat pienhiukkaspäästöt. Suomessa kolmanneksi merkittävimmät pienhiukkaspäästöt tulevat niin sanotusta puun pienpoltosta, kuten avotakoista sekä kertalämmiteisistä puukiukaista. Pellettien vähäpäästöisyys johtuu pelletin alhaisesta kosteuspitoisuudesta, pellettien tasalaatuisuudesta sekä pellettien polttotekniikasta. Pellettien polttolaitteet antostelevat polttoainetta tasaisesti ja pieniä määriä kerrallaan. Polttimet säätävät korvausilman määrää tarpeen mukaan. (6.)

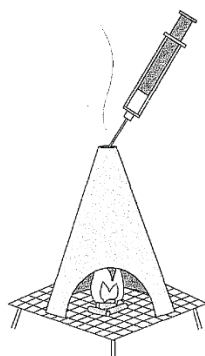
3 HAIHTUVAT HIILIVEDYT PUUPERÄISTEN POLTTOAINEIDEN SAVUKAASUISSA

Savukaasujen sisältämät hiilivedyt vaihtelevat käytetyn polttoaineen, polttotekniikan ja palo-olosuhteiden mukaan. Hiilivetyjen määrä savukaasuissa vaihtelee eri palotilanteissa, kuten sytytyksessä, tehokkaassa palamisessa ja hiilloksessa. Siksi on tärkeää määrittää savukaasujen sisältämiä yhdisteitä tapauskohtaisesti ja erilaisissa olosuhteissa. (2; 5.)

3.1 Haihtuvat hiilivedyt pellettien laboratoriopolttoissa

Julkaisussa Specific volatile hydrocarbons in smoke from oxidative pyrolysis of softwood pellets savukaasujen haihtuvia hiilivetypitoisuuksia on tutkittu sahanpurupohjaisista pelleteistä. Tutkimukset on tehty laboratoriossa pienpoltoilla. Näytteiden analysointiin on käytetty GC-FID-laitetta ja $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ -kolonnia. Kaasukromatografian kolonnin lämpötilaohjelma on aloitettu $-20\text{ }^\circ\text{C}$:sta. Lämpötilaohjelman aikana lämpötila on nostettu $200\text{ }^\circ\text{C}$:seen. Näytteenotto on tehty kaasutiiviiseen lasiruiskuun. Näytteenotto kaasukromatografille on tehty kaasunäytteiden näytteenotto-luopin kautta. Analyysilaitteisto on muutettu niin, että saadaan samanaikaisesti määritettyä metaani sekä hiilivedyt $\text{C}_2\text{--C}_7$ (7).

Kokeissa on käytetty pellettejä, jotka on valmistettu kahdesta eri puulajista, ja niiden kosteuspitoisuus on 8 %. Pellettien halkaisija on 8 mm ja pituus 10–30 mm. Kuvassa 3 on esitetty laboratoriopoltton koejärjestely. Pellettejä on poltettu laboratoriossa verkolla, jonka päällä on ylöspäin kapea alumiinisuoja. Alumiinisuoja on toiminut savupiippuna ja näyte on otettu sen yläosasta 100 ml:n kaasutiiviiseen ruiskuun. Näyte on injektoitu suoraan laitteelle ilman suodatusta tai muita näytteenkäsittelymenetelmiä. (7.)



KUVA 3. Laboratoriopolton koejärjestely (7)

Savukaasunäytteitä on otettu viidestä eri palon vaiheesta: sytytys (Initial smouldering), alkupalo (Early flaming), loppupalo (Late flaming), palon jälkeinen hiillos (After-flame Smouldering) ja loppuhiillos (Final glowing). Palotilanne on ollut erittäin tehokas. (7.)

Pitoisuukseltaan suurimmat haihtuvat hiilivedyt ovat metaani, eteeni, etaani, etyyni ja propeen. Pitoisuudet eri palovaiheissa vaihtelevat paljon. Taulukossa 1 on esitetty metaanin pitoisuudet eri palovaiheissa sekä muiden haihtuvien hiilivetyjen kokonaispitoisuus. Taulukossa on myös hiilidioksidin ja hiilimonoksidin pitoisuudet. Metaanin pitoisuus (mg/m^3) on suurimmillaan sytytyksessä, palon jälkeisessä hiilloksessa sekä loppuhiilloksessa. Metaania muodostuu epätäydellisen palamisen vaiheissa. Tutkimuksessa metaanin pitoisuus vaihtelee 11 mg/m^3 – 200 mg/m^3 . Muiden hiilivetyjen yhteenlasketut pitoisuudet olivat suurimmillaan sytytyksessä ja palon jälkeisessä hiilloksessa ja matalimmillaan loppuhiilloksessa. (7.)

TAULUKKO 1. Hiilidioksidin, hiilimonoksidin, metaanin ja muiden haihtuvien hiilivetyjen keskiarvopitoisuudet (mg/m^3) pelletin polton eri palovaiheissa. Palon tehokkuus on esitetty $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ suhteena. (7.)

	Initial smouldering	Early flaming	Late flaming	After-flame smouldering	Final glowing
Carbon dioxide	4400 ± 2000	56000 ± 30000	110000 ± 30000	18000 ± 7000	23000 ± 1000
Carbon monoxide	530 ± 290	120 ± 110	160 ± 90	2400 ± 1200	1300 ± 400
Methane	11 ± 5	2.6 ± 1.5	7.3 ± 5.0	200 ± 100	3.1 ± 1.5
Non-methane hydrocarbons	28 ± 14	3.4 ± 2.4	3.4 ± 1.2	32 ± 29	1.7 ± 0.3
Combustion efficiency (%)	84.5 ± 6.3	99.7 ± 0.2	99.7 ± 0.2	81.9 ± 3.1	91.7 ± 2.8

Taulukossa 2 on esitetty hiilivetyjen vaihtelut eri palotilanteissa. Sytytysvaiheessa (initial smouldering) suurimmat pitoisuudet (%) tulevat eteenistä ja furaanista. Alkupalossa ja loppupalossa

(Early/late flaming) suurimmat pitoisuudet tulevat eteenistä ja etyynistä. Palon jälkeisessä hiiloksessa (after-flame smoldering) suurimmat pitoisuudet ovat etaani, eteeni ja bentseeni. Eteenin pitoisuus on alle puolet palon jälkeisessä hiiloksessa ja sytytyksessä verrattuna itse palotilanteisiin. Loppuhiiloksessa (final glowing) etyynin ja bentseenin pitoisuudet ovat suurimmillaan verrattuna muihin palotilanteisiin. (7.)

TAULUKKO 2. Hiilivetyjen pitoisuudet (%) (ei metaani) pellettienpoltossa laboratoriossa. Pitoisuudet ovat keskiarvoja kuudesta näytteestä eri palotilanteissa. (7.)

	Initial smoldering	Early flaming	Late flaming	After-flame smoldering	Final glowing
Ethane	12.3 ± 2.1	11.6 ± 1.4	19.6 ± 8.2	37.8 ± 6.2	0.0
Ethene	26.3 ± 3.6	44.7 ± 3.1	45.9 ± 6.0	21.7 ± 1.9	2.0 ± 1.6
Propene	14.7 ± 1.7	9.2 ± 1.3	9.2 ± 1.2	6.6 ± 4.6	0.0
Ethyne	5.8 ± 3.3	22.8 ± 1.3	14.6 ± 4.7	3.4 ± 1.5	67.9 ± 8.2
1,3-Butadiene	4.1 ± 0.4	2.1 ± 1.0	1.2 ± 0.3	0.4 ± 0.5	0.0
Furan	30.7 ± 4.7	5.0 ± 2.7	2.8 ± 0.9	0.6 ± 0.8	0.0
Benzene	3.0 ± 1.1	3.4 ± 1.8	5.2 ± 2.9	22.6 ± 10.4	30.2 ± 6.7
Methylbenzene	2.7 ± 0.4	1.2 ± 1.0	0.7 ± 1.2	7.0 ± 1.0	0.0

Haihtuvien hiilivetyjen pitoisuudet ovat matalat, lukuun ottamatta metaanipitoisuutta. Eteeni muodostaa lähes puolet näistä hiilivedyistä. Etyyni-, propene- ja bentseenipitoisuudet olivat merkittävimmät tyydyttymättömät hiilivedyt. Myös etaania, 1,3-butadieeniä, furaania ja metyylibentseeniä esiintyy näytteissä. Furaanin lisäksi näytteissä on määritetty myös 2-metyylifuraania sekä 2,5-dimetyylifuraania, mutta niitä ei ole taulukossa. Niiden pitoisuudet ovat olleet mitattavissa vain alkupalon aikana. Palon eri vaiheissa hiilivetyjen pitoisuudet vaihtelevat huomattavasti. (7.)

Julkaisun Specific volatile hydrocarbons in smoke from oxidative pyrolysis of softwood pellets mukaan pellettilämmityslaitteistojen suunnittelussa on tärkeää välttää polttoprosessin turhia päästöjä. Joissakin pellettilaitteistoissa on huomattu olevan kasvavia emissioita silloin, kun laitetta käytetään matalammalla teholla. Pelletin poltossa päästöt ovat huomattavasti pienempiä kuin polttopuun poltossa. (7.)

3.2 Haihtuvat hiilivedyt pellettilämmityslaitteiston savukaasuissa

Julkaisussa Specific chimney emissions and biofuel characteristics of softwood pellets for residential heating in Sweden tutkimuksen materiaalina on käytetty havupuupellettejä, joita on poltettu

kahdella erilaisella kattilalla (kattila 1 ja kattila 2) sekä takalla. Tuloksia on verrattu kattilan 1 kanssa vastaavan tyyppiseen mutta kokoluokaltaan suurempaan kattilaan (kattila 1A). Savukaasuista on tutkittu GC-FID-laitteella metaanin ja bentseenin pitoisuudet. Muut yhdisteet on määritetty GC-MS-laitteella. Määritettyjä yhdisteitä ovat hiilimonoksidi, hiilidioksidi, metaani, bentseeni, metyylibentseeni (tolueeni), etenyylibentseeni, bentsaldehydi, bentsofuraani, fenoli, naftaleeni, asenaftyleeni, dibentsofuraani, fenantreeni, fluoranteeni ja pyreeni. (5.)

Kattilalla 1 hiilimonoksidin, metaanin ja bentseenin pitoisuudet ovat huomattavasti suuremmat kuin kattilalla 2. Tämä voi johtua huonosta polttimen ja kattilan yhdistelmästä. Kattilalla 2 suurempia savukaasupitoisuuksia muodostuu silloin, kun kattilaa käytetään matalalla teholla. Kun kattilaa 2 käytetään täydellä teholla, ovat savukaasupitoisuudet erittäin matalat. Taulukossa 3 on esitetty hiilidioksidi-, hiilimonoksidi- ja metaanipitoisuudet takalla, kattilalla 1 ja kattilalla 2. Kattilalta 2 näytteitä on otettu, kun laitetta käytetään täydellä 20 kW:n teholla ja matalalla 10 kW:n teholla. Pitoisuudet on ilmoitettu yksikössä ppm. Kattiloihin verrattuna takan pitoisuudet ovat tehoon nähden suhteellisen suuret. Taulukosta 3 on nähtävissä polttimen 2 pitoisuuksien kasvu, kun laitetta käytetään pienemmällä teholla. Metaanin pitoisuus on 4,9 ppm, kun kattilaa käytetään 10 kW:n teholla. Metaanin pitoisuus on 0,5 ppm, kun kattilaa käytetään 20 kW:n teholla. Samoin hiilimonoksidin ja bentseenin pitoisuudet kasvavat pienemmällä teholla. (5.)

TAULUKKO 3. Hiilidioksidin, hiilimonoksidin, metaanin ja bentseenin pitoisuudet, kun käytössä on ollut takka, kattila 1 ja kattila 2. (5.)

	Stove I 7 kW	Burner I 25 kW	Burner II ^a	
			20 kW	10 kW
Carbon dioxide	27 000	33 000	62 000	21 000
Carbon monoxide	520	1 100	20	450
Methane	7.9	28	0.5	4.9
Benzene	0.18	3.4	0.003	0.14

^a The chimney smoke fluxes were 50 m³/h (stove), 130 m³/h (burner I) and 240 m³/h (burner II)

^b The burner is run on either high (20 kW) or low (10 kW) effect

Kuvassa 4 on kattilan 1 aromaattisten yhdisteiden suhteelliset osuudet prosentteina. Ensimmäiset neljä pylvästä ovat savupiipusta otettuja näytteitä ja viides pylväs on savupiippunäyte suuremmasta kattilasta (kattila 1A). Savupiipusta otetut kattilan 1 näytteet ovat keskenään hyvin samanlaisia. Myös kattilan 1A yhdisteiden suhteelliset osuudet ovat samanlaiset kuin kattilalla 1. (5.)

Päästönä merkittävä aromaattinen yhdiste on bentseeni, jonka tiedetään olevan karsinogeeninen ja siksi aiheuttavan terveysvaaran. Bentseenin pitoisuus on noin 10 kertaa suurempi kuin tolueenin (metyylibentseeni). Naftaleenin pitoisuus on toiseksi suurin. Etenyylibentseeni on tyypillinen puunpoltossa muodostuva yhdiste. Happea sisältävien Betsaldehydien, fenolin, bentsofuraanin ja dibenzofuraanin esiintyminen savukaasuissa on tyypillistä, koska puu sisältää paljon happea. Fenantreeni, fluranteeni ja pyreeni edustavat PAH-yhdisteitä, joista monet ovat syöpää aiheuttavia. PAH-yhdisteiden osuus kasvaa lämpötilan noustessa. (5.)

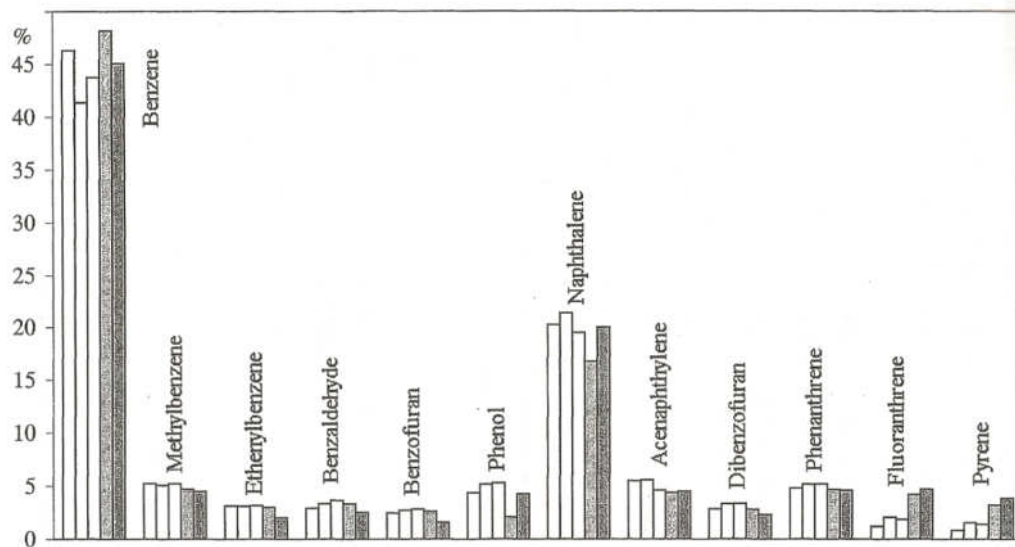


Fig. 2. Relative proportions (%) of recorded aromatic compounds in chimney smoke from residential pellet burners. The first three samples were taken consecutively on one occasion and the fourth sample was taken weeks later from the same boiler (burner I). The fifth sample was taken from a similar appliance (burner 1A).

KUVA 4. Aromaattisten yhdisteiden suhteelliset osuudet savukaasussa. Neljä ensimmäistä pylvästä ovat polttimen 1 savupiipusta otettuja näytteitä ja viides pylväs on savupiippunäyte suuremmasta kattilasta, kattilasta 1A. (5.)

3.3 Haihtuvat hiilivedyt puunpolttokattilan savukaasuista

Julkaisun Low emissions from wood burning in an ecolabelled residential boiler savukaasututkimukset on tehty kattilalla, jossa käytetään polttoaineena polttopuita. Kattilan ja polttimen yhdistelmä on saanut pohjoismaissa käytössä olevan ympäristömerkin, joutsenmerkin, joten se edustaa ympäristöystävällistä polttotekniikkaa. Kattilan teho on 30 kW. (8, s. 1149.)

Joutsenmerkin saaminen edellyttää, että orgaanisten haihtuvien yhdisteiden (OGC) kokonaispitoisuuden tulee olla alle 50 kW:n laitteistolla alle 150 mg/m³ ja 100 kW:n laitteistossa alle 70 mg/m³ kuivaa kaasua 10 %:n happipitoisuudessa. Raja-arvoissa hiilivetyjä ei ole eritelty ja OGC sisältää

myös metaanin. Metaanin osuus on hiilivedyissä suuri, ja hiilivetyjen vaikutukset luontoon ja terveyteen vaihtelevat suuresti. (8, s. 1149.)

Tutkimuksessa polttopuuna on käytetty koivuhalkoja ja savukaasunäytteet on otettu savupiipun päältä. Hiilivedyt C2–C6 on määritetty GC-FID-laitteella. Metaanin, hiilidioksidin ja hiilimonoksidin määrittämiseen on käytetty GC-TCD-laitetta. GC-MS-laitteella on määritetty yli kuuden hiilen mitatut hiilivedyt. (8, s. 1149–1150.)

Metaanin osuus on suurin lyhyistä 1–6 hiilen mittaisista yhdisteistä. Pitoisuudet ovat suurimmat palon aikana ja pitoisuudet laskevat palon lopussa. Muita hiilivetyjä ovat eteeni, etyyni ja bentseeni. Taulukossa 4 on mitatut pitoisuudet palon aikana ja palon lopussa (mg/m³). (8, s. 1151.)

TAULUKKO 4. Hiilidioksidin, hiilimonoksidin ja ≤ 6C orgaanisten hiilivetyjen keskiarvopitoisuudet mg/m³ palon aikana ja palon lopussa (8, s. 1151.)

	Flaming ^a	Glowing ^b
Carbon dioxide	120 000	46 000
Carbon monoxide	200	5400
Methane	3.6	1.2
Ethene	1.7	0.04
Propene	0.05	<0.03
Ethyne	0.71	0.06
Benzene	0.36	<0.04
Combustion efficiency ^c	99.7	80.9

The values for organic compounds (≤6C) are based on GC-FID analyses.

^aAverage of four samples.

^bOne sample.

^cCO₂/(CO₂ + CO), calculated on ppm basis.

Bentseenin lisäksi tutkimuksessa määritettiin muita aromaattisia yhdisteitä, kuten metyylibentseeniä, naftaleenia ja dimetylibentseenejä (3 isomeeria). Bentseenipitoisuudet ovat hyvin pieniä. Puuhellalla toteutetuissa savukaasumittauksissa on todettu 30 kertaa suurempia bentseenipitoisuuksia. Vanhan tyyppisellä puuhellalla tehdyissä tutkimuksissa on bentseenipitoisuus ollut 100 kertaa suurempi. (8, s. 1152.)

3.4 Haihtuvat hiilivedyt puun epätäydellisessä palamisessa

Julkaisussa Volatile hydrocarbons from domestic wood burning on haihtuvia hiilivetyjä tutkittu puun poltossa laboratoriopolttoilla sekä takalla. Polttoaineena on käytetty koivu- ja mäntypuuta. Puut on kuivattu ennen tutkimuksia. Laboratoriokokeissa puun lastut ovat olleet pienempiä kuin takalla poltettaessa. Tarkoituksena on ollut tutkia, millaisia haihtuvia hiilivetyjä muodostuu epätäydellisessä palamisessa. (9.)

Laboratoriokokeet on tehty yhden litran keraamisessa astiassa, jonka päälle on laitettu nurinpäin suurempi astia. Suuremman astian tarkoitus on ollut tukahduttaa palo ja lisätä hiilivetypitoisuuksia näytteenottotilanteessa. Isomman astian pohjassa on reikä, jonka kautta on tehty näytteenotto (9.)

Laboratoriopoltossa näytteenotto on tehty näytteenottoputkeen tai ruiskuun. Näytteenottoputkeen otetuissa näytteissä putki on jäähdytetty nestetypellä. Analyysiä varten näyte on kuumennettu takaisin kaasumaiseen muotoon öljyhauteen avulla. Lisäksi näytteitä on otettu kaasutiiviiseen ruiskuun. Analyysilaitteena on ollut GC-FID ja kolonnina alumiinioksidikolonne. (9.)

Takan savukaasunäytteiden näytteenotossa on käytetty TENAX TA + Carbotrap + Carbosieve S-III -sorbtioputkia. Savupiipun näytteenottoaika on vaihdellut 1–5 minuuttiin. Näytteitä on otettu alkupalon aikana ja noin 20 minuutin paloajan jälkeen kytevän/hehkuvan palon aikana. Näytteet on analysoitu GC-MS-laitteella. Näytteiden sisältämien yhdisteiden tunnistamiseen on käytetty laitteen referenssikirjastoa. (9.)

Taulukossa 5 on hiilivetyjen C2–C8 pitoisuudet painoprosentteina laboratoriopolttoissa. Neljässä ensimmäisessä sarakkeessa polttoaineena on käytetty koivua ja viidennessä sarakkeessa polttoaineena on käytetty mäntyä. Kahdessa ensimmäisessä sarakkeessa on takan savukaasunäytteiden tulokset palon aikana sekä loppupalosta. Kolmannessa ja neljännessä sarakkeessa on laboratoriokokeiden tuloksia kahdella eri näytteenottomenetelmällä, ruisku ja näytteenottoputki. Viidennessä sarakkeessa on laboratoriokokeiden tuloksia mäntypuulla. Näytteenotto on tehty näytteenottoputkeen. Laboratoriopolttoissa palaminen on ollut epätäydellisempää kuin takassa. (9.)

TAULUKKO 5. Laboratoriopolttojen hiilivetytypitoisuudet (C2–C8) painoprosentteina. Neljässä ensimmäisessä sarakkeessa polttoaineena on koivu ja viidennessä sarakkeessa polttoaineena on mänty. (9.)

	Stove, Birch		Pot, Birch		Pot, Pine
	Flaming	Glowing	Cartridge	Syringe	Cartridge
Alkenes					
C2 Ethene	30	34.7	31.8	32.1	35.5
C3 Propene	4	11.8	8.7	9.0	8.6
C4 <i>trans</i> -2-Butene	0.08	0.66	0.70	0.64	0.42
1-Butene	0.7	1.95	1.74	1.71	1.52
Methylpropene	0.2	1.08	1.09	1.17	0.57
<i>cis</i> -2-Butene	0.07	0.51	0.54	0.50	0.32
C5 Cyclopentene	0.04	0.2	0.2	0.2	0.1
3-Methyl-1-butene	0.05	0.2	0.2	0.2	0.1
<i>trans</i> -2-Pentene	0.06	0.25	0.29	0.27	0.16
2-Methyl-2-butene	0.03	0.32	0.61	0.58	0.11
1-Pentene	0.19	0.37	0.40	0.40	0.35
2-Methyl-1-butene	0.04	0.33	0.33	0.32	0.13
<i>cis</i> -2-Pentene	0.04	0.17	0.19	0.17	0.11
C6 1-Hexene	0.2	0.32	0.33	0.28	0.36
C7 1-Heptene	0.1	0.21	0.20	0.16	0.20
C8 1-Octene	0.1	0.30	0.11	0.09	0.07
Alkadienes					
C3 Propadiene	0.2	0.41	0.4	0.4	0.4
C4 1,3-Butadiene	1.0	2.29	1.81	1.96	1.87
C5 Isoprene	0.1	0.28	0.7	1.1	0.34
Cyclopentadiene	0.4	1.31	1.6	1.7	0.35
<i>trans</i> -1,3-Pentadiene	0.07	0.31	0.32	0.24	0.21
Alkynes					
C2 Ethyne	27	6.8	10.1	11.6	15.0
C3 Propyne	1.0	1.5	1.3	1.3	1.5
C4 2-Butyne	0.04	0.15	0.09	0.07	0.08
Butenyne	0.5	0.40	0.52	0.55	0.71
1-Butyne	0.09	0.14	0.13	0.12	0.16
Alkanes					
C2 Ethane	5	14.1	10.5	10.6	10.4
C3 Propane	0.4	3.0	2.8	2.8	2.3
C4 Butane	0.1	0.7	0.7	0.7	0.9
C5 Methylbutane	0.05	0.07	0.07	0.07	0.05
Pentane	0.1	0.22	0.8	1.1	0.4
C6 Hexane	0.03	0.08	0.17	0.16	0.14
Arenes					
C6 Benzene	20	7.4	11.0	10.0	9.2
C7 Methylbenzene	3	3.2	3.9	3.1	2.4
C8 Ethylbenzene	0.5	0.4	0.55	0.42	0.8
Dimethylbenzenes	0.7	0.9	1.29	1.0	1.0
Styrene	1.0	0.6	1.01	0.70	0.9

The total concentrations for the five samples were 13, 19, 630, 300, and 45 mg m⁻³. The concentrations of carbon dioxide were 55 and 27 g m⁻³ for the flaming stove fire and the pot burning of birchwood. The chromatogram of the stove sample for glowing birchwood is given in Fig.1.

Takan savukaasuissa päähiilivetyjen etyynin ja bentseenin pitoisuudet ovat korkeammat palamistilanteessa kuin jälkihehkussa. Vastaavasti alkeenien, alkadieenien ja alkaanien pitoisuudet menevät toisin päin; niiden pitoisuudet ovat palamistilanteessa pienemmät. Eteenin pitoisuudet ovat merkittävät sekä palotilanteessa sekä palon lopussa. (9.)

Männyn ja koivun laboratoriopolttoissa on pitoisuudet ovat samaa suuruusluokkaa. Koivun polton eri näytteenottomenetelmien tulokset ovat myös hyvin samanlaiset. Suurimpina pitoisuuksina esiintyviä hiilivetyjä ovat etaani, propeeni, 1,3-butadieeni, syklopentadieeni, etyyni, propyyini, etaani, propaani, bentseeni, metyylibentseeni, dimetylibentseeni ja styreeni. (9.)

3.5 Pelletin polton savukaasujen ympäristötarkastelua

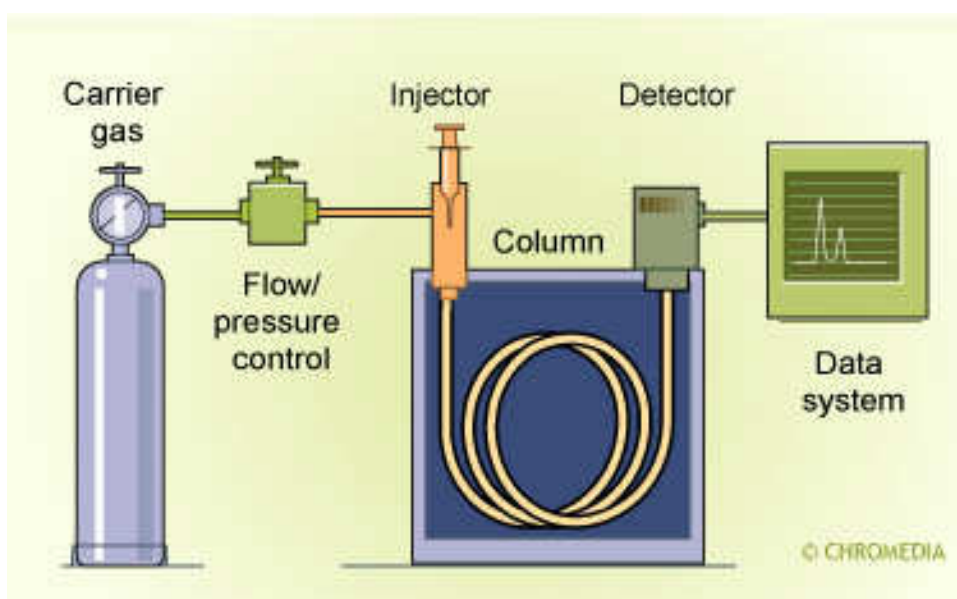
Nykyisin on herännyt kiinnostus kehittää puunpolttoa. Metaanin muodostuminen palamisessa pitää ottaa huomioon, koska metaanilla on yli 10 kertaa suurempi kasvihuonevaikutus kuin hiilidioksidilla. Perinteisessä polttopuun poltossa on määritetty metaanin, hiilidioksidin ja bentseenin savukaasupäästöjen olevan suuremmat kuin pelletinpoltoissa. Pelletinpolto on siten hyvä vaihtoehto, kun ajatellaan kasvihuoneilmiöt. Toisaalta, kun puunpolttoon käytetään nykyaikaista tekniikkaa, ovat puunpolton päästöt todella matalat. Ympäristömerkityllä puunpolttokattilalla saavutetaan matalat orgaanisten hiilivetyjen päästöt. (5; 8, s. 1156.)

Puupellettien alhaisia päästöpitoisuuksia tuskin selittää vain alhainen vesipitoisuus ja yhtenäinen muoto. Hiilloksessa pellettien päästöt ovat yhtä alhaiset kuin hyvälaatuisella puuhiilellä. Pitoisuudet ovat pienempiä ja savun koostumus on erilainen kuin polttopuun hiilloksessa. Tästä voidaan päätellä, että pienhiukkasten rakenne pelleteissä parantaa niiden poltto-ominaisuuksia ja vähentää niiden päästöjä ilmaan. Tämän seurauksena pellettien poltolla on monia hyviä ympäristövaikutuksia. Pelletin poltossa metaanipäästöt ovat alhaiset verrattuna biomassan polttamiseen yleensä. Eteeni ja propeeni vaikuttavat otsonikerrokseen, mutta niiden päästöt ovat matalia. Terveydelle vaarallisia hiilivetyjä ovat eteeni, propeeni, bentseeni ja 1,3-butadieeni, joita vapautuu kaikkien kiinteiden biomassojen poltosta. Pelletin poltossa niitä kuitenkin vapautuu hyvin pieniä pitoisuuksia. (7.)

4 LAITTEET JA NÄYTTEENOTTO

4.1 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia on orgaanisessa kemiassa yleisesti käytetty analyysimenetelmä. Se sopii erityisesti yhdisteille, jotka höyrystyvät hajoamatta. Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on kaasu, jota kutsutaan kantajakaasuksi. Stationääri faasi on yleensä neste. Kuvassa 5 on periaatekuva kaasukromatografian rakenteesta. (10, s. 183; 11.)



KUVA 5. Kaasukromatografian rakenne (11)

Kaasukromatografia perustuu yhdisteiden erilaiseen liikkumisnopeuteen erotuskolonnissa. Yhdisteet saapuvat detektorille, jolla yhdisteet tunnistetaan. Yhdisteiden erottuminen perustuu erilaisiin vuorovaikutuksiin stationääri faasin kanssa. Mitä helpommin yhdiste höyrystyy, sitä nopeammin se kulkeutuu kolonnista eli yhdisteet erottuvat yleensä kiehumispistejärjestyksessä. Stationääri faasin ominaisuudet saattavat muuttaa eluotumisjärjestystä. (10, s. 183.)

Kaasukromatografiassa näyte syötetään kuumaan injektoriin, jossa näyte höyrystyy. Kantajakaasu kuljettaa yhdisteet kolonniin, jossa yhdisteet erottuvat. Kolonni sijaitsee kolonniuunissa, jossa sen lämpötilaa voidaan säädellä halutun lämpötilaohjelman mukaan. Kolonnin lämpötilalla on keskeinen merkitys yhdisteiden erottumisessa, koska lämpötila vaikuttaa yhdisteiden höyrystymiseen ja

siten niiden tasapainoon liikkuvan faasin ja stationäärifaasin välillä. Kolonnista yhdisteet johdetaan detektorille, joka havaitsee yhdisteet ja antaa signaalin tietokoneelle. Kaasukromatografiassa on käytössä herkkiä yleisdetektoreita sekä useita selektiivisiä detektoreita. (10, s. 183–184.)

4.1.1 Kantajakaasut

Kantajakaasu siirtää näytteen injektorista kolonniin ja sieltä edelleen detektorille. Kantajakaasun on oltava inertti näytteen ja stationäärifaasin suhteen. Yleisesti käytettyjä kaasuja ovat helium, vety ja typpi, joista helium on yleisimmin käytetty. Kaasujen on oltava puhtaita, puhtausluokaltaan 99,995 % tai 99,99990 %. Kiinteät epäpuhtaudet, kosteus ja usein myös happi poistetaan kaasulinjoihin asennetuilla adsorptiopatruunoilla. (10, s. 184–185.)

4.1.2 Injektointi

Yleisimmät injektiotekniikat ovat jakoinjektio (split injection), suora injektio (splitless injection) ja kolonniin injektio (on-column injection). Injektio voidaan tehdä monella tavoin. Se voidaan tehdä automaattisesti tai käsin. Hyvä injektio on nopea ja toistettava. (10, s. 186–188.)

Jakoinjektioinnissa vain pieni määrä näytettä menee kolonniin. Suorainjektioinnissa ja kolonniin injektioinnissa koko näytemäärä menee kolonniin. Suorainjektointi ja kolonniin injektointi soveltuvat pienille pitoisuuksille. Kolonniin injektointia käytetään vain, jos on vaarana, että näyte hajoaa tai muuttuu injektorissa. (10, s. 186.) Tässä työssä lähemmin tarkastellaan vain jakoinjektointia.

Jakoinjektioinnissa injektorin lämpötilan on oltava niin korkea, että kaikki näytekomponentit höyrystyvät nopeasti kaasufaasiin. Injektorin lämpötilan tulee olla korkeampi kuin korkeimmalla kiehuvan näytekomponentin kiehumispiste. Injektorin lämpötilan tulee myös olla suurempi kuin kolonnin lämpötila. Liian korkeassa lämpötilassa näytemolekyylit voivat hajota. Jos lämpötilan on liian matala, voi injektoriin muodostua aerosolia. (10, s. 186–187.)

Jakoinjektointi sopii suurille pitoisuuksille, koska jakosuhdetta voidaan muuttaa välillä 1:20–1:100 (split ratio). Injektioinnin aikana jakoventtiili on auki ja sen kautta suurin osa kaasusta virtaa kolonnin pään ohi. Jakoventtiilin ollessa auki injektorin tyhjenee nopeasti ja näytettä menee kolonniin vain

vähän aikaa. Näin kromatogrammin piikeistä saadaan kapeita. Näyte menee injektorin sisäputkeen, mikä on tavallisesti suora lasiputki. Injektorin sisäputkeen voi laittaa silyloitua lasivillaa, mikä nopeuttaa näytteen höyrystymistä ja estää hiukkasten pääsyn kolonniin. (10, s. 186–187.)

Neulalla injektoitaessa näyte menee septumin läpi. Septumi on polymeeristä valmistettu tiivis levy. Se on kimmoisaa eikä siksi päästä injektorissa olevaa kaasua läpi. Septumi on vaihdettava säännöllisesti, jotta se ei ala vuotamaan. (10, s. 187–188.)

4.1.3 Kolonnit

Kolonnissa tapahtuu näytteen sisältämien yhdisteiden erottuminen. Erotuskyvyltään tehokkaimpia ovat lasikapillaarikolonnit. Kolonniin luodaan lämpötilaohjelma, jonka mukaan kolonia lämmitetään. Lämpötila voi pysyä vakiona koko ajon ajan tai lämpötilaa voidaan nostaa portaittain. Stationääri-faasina voi olla vaikeasti haihtuva parafiini, silikoniöljy, dialkyyilisulfaatti tai polyetyleeniglykoli. Näytekomponenttien riittävä liukeneminen stationääri-faasiin on tärkeää yhdisteiden erottumisen kannalta. (12.)

Etanolin määrittämiseen on käytetty Restekin Stabilwax PEG (crossbond® Carbowax® polyethylene glycol) -kolonnia. Sen lämpötila-alue on 40–250 °C, ja se on 15 metriä pitkä polaarinen kolonni. Kolonnin kalvon paksuus on 0,25 µm. Kolonni soveltuu FAME-molekyylien, aromaattisten yhdisteiden, eteeristen öljyjen, liottimien ja alkoholien määrittämiseen. (13.)

Savukaasunäytteet on tutkittu Zebron ZB-1HT Inferno -kolonnilla. Kolonnin lämpötila-alue on laaja, – 60 – 430 °C. Kolonnissa on erityinen dimetyyli-polysiloksaani kalvo, joka kestää korkeita lämpötiloja. Sillä pystytään määrittämään suuria hiiliketjuja (C10–C90). Korkea lämpötila mahdollistaa nopeammat ajot. Kolonni on 30 metriä pitkä, ja sen kalvon paksuus on 0,25 µm. Kolonni on pooliton, ja se on tarkoitettu poolittomien yhdisteiden tutkimiseen. (14.)

4.1.4 Detektorit

Kaasukromatografiassa detektorityyppejä on useita. Detektoreita on yleisdetektoreita sekä erilaisia spesifisiä detektorityyppejä. Taulukossa 6 on esitelty kaasukromatografiassa käytettyjä detektori-

tyyppejä. (10, s. 193; 12.) Tekstissä käsitellään tarkemmin vain liekki-ionisaatiodetektorin sekä massaspektrometrian käyttöä detektorina. Agilent Micro GC:n yhteydessä käsitellään lämmönjohtokykydetektoria.

TAULUKKO 6. Kaasukromatografiassa käytettyjen detektorien ominaisuuksia (12)

Detektori	Selektiivisyys	Herkkyysalue	Lineaarinen dynaaminen alue
Lämmönjohtokykydetektori, TCD	Yhdisteet, joilla eri lämmönjohtokyky kuin kantajakasulla	5–100 ng 10 ppm–100 %	10^6
Liekki-ionisaatiodetektor, FID	Ilma/H ₂ -liekissä ionisoituvat yhdisteet	10–100 pg 10 ppb–99 %	10^7
Elektronisieppausdetektori, ECD	Elektronegatiiviset yhdisteet	0,05–1 pg 50 ppt–1 ppm	10^4
Liekkifotometrinen detektori, FPD	P, S	10–100 pg 10 ppb–100 ppm	10^4
Typpifosforidetektori, NPD	N, P	0,1–10 pg 100 ppt–0,1 %	10^4
FTIR-detektori	Molekulaariset vibraatiot	Vaihdelavissa	10^3
MS-detektori		Vaihdelavissa	10^5

Yleisimmin käytetty detektori on liekki-ionisaatiodetektor eli FID (Flame Ionisation Detector). FID on erityisen herkkä kaikille hiiltä ja vetyä sisältäville yhdisteille. Vety-ilmaliekissä poltetut yhdisteet ionisoituvat ja antavat signaalin tietokoneelle. (12.) Tämä detektori on käytössä opinnäytetyössä käytetyssä Shimadzun GC-FID-laitteessa.

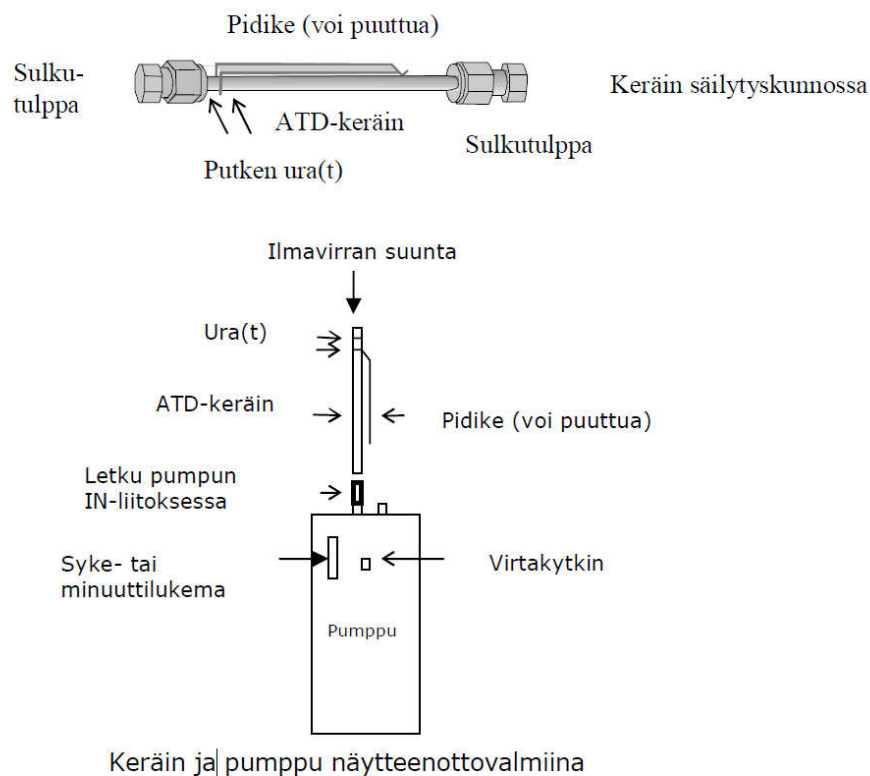
Massaspektrometriaa (MS) voidaan myös käyttää kaasukromatografiassa detektorina. Kolonnista eluoituneet aineet ionisoituvat ionilähteessä ja ionisoituneet molekyylit erotellaan massa-varausuhteen (m/z) avulla. MS-menetelmällä voidaan todeta eluoituneet yhdisteet sekä saada tietoa yhdisteiden rakenteesta. (15.) Tämä detektori on käytössä Agilentin 5975C VL MSD TD-GC-MSD-laitteessa, jolla tutkittiin savukaasun sisältämiä yhdisteitä.

4.1.5 Termodesorptio

Termodesorptiolaitteistoa käytetään analysoitaessa pieniä pitoisuuksia haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Se on näytteenkäsittelytekniikka ennen analyysiä. Näytteenotto tehdään tarkoitukseen soveltuvilla sorbenttiputkillla. Näytteen keräämiseksi kaasuvirtaan tehdään dynaaminen kaasu-uuttoprosessi inertissä kaasuvirrassa. Suurin osa laitteista on kaksivaiheisia. Niissä näyte kerätään ensin kylmäloukkuun, joka konsentroi näytteen. Konsentroidu näyte vapautetaan analyysilaitteistoon. Tällöin näyte on pienimmässä mahdollisessa kaasutilavuudessa. Kylmäloukussa näyte kuumennetaan nopeasti, jolloin 99 % analyytistä vapautuu parin ensimmäisen sekunnin aikana. Tämä menettely mahdollistaa helposti haihtuvien yhdisteiden kvantitatiivisen mittaamisen. Näyte johdetaan tämän jälkeen kaasukromatografille, jonka detektorina toimii massaspektrometri. (16, s. 13–17.)

4.1.6 Sorbenttiputki

Tässä työssä on käytetty haihtuvien hiilivetyjen näytteenottoon Tenax TA/Carbograph 1TD/Carboxen 1000 -sorbenttiputkia. Sorbenttiputki on yhdistelmä kolmea erilaista adsorptiomateriaalia. Tenax TA -adsorbentti soveltuu haihtuvien hiiliyhdisteiden analysointiin välillä C6/C7–C27. Pienien yhdisteiden analysointi ei onnistu Tenax TA -putkiin, koska ne läpäisevät adsorptiomateriaalin. Carbograph on grafitoitua nokea ja soveltuu adsorboimaan haihtuvat hiiliyhdisteet arvosta C4/C5 alkaen. Carboxen-adsorbentti on rakenteeltaan hiiliatomeista rakentuva verkko, ja se on suunniteltu keräämään pieniä kloorattuja hiilivetyjä ja muita pieniä orgaanisia yhdisteitä. Kuvassa 6 on esitetty sorbenttiputki sekä näytteenottokeräin. Ajossa säilytyskorkki vaihdetaan erilaiseen ajokorkkiin. (17, s. 8–11; 18.)



KUVA 6. Sorbenttiputki sekä näytteenottokeräin haihtuvien hiilivetyjen näytteenottoon (18)

Pumppuavusteisessa näytteenotossa pumpulla vedetään ilmaa sorbenttiputken läpi. Pumppunäytteenoton etuja ovat paremmat detektorajat ja mahdollisuus suurien ilmatilavuuksien näytteenottoon. Muitakin näytteenottomenetelmiä on ja menetelmät vaihtelevat tarpeiden mukaan. (17, s. 16.)

4.2 Agilent 490 Micro GC

Mikro-GC on pienikokoinen kaasukromatografi, jolla voidaan tehdä nopeita analyyskejä. Laitteeseen voidaan asentaa neljä eri kanavaa. Jokaisessa kanavassa on erilainen kolonni eri yhdisteiden erottamiseen. Kullakin kanavalla on oma painejärjestelmä, injektor, kolonni ja detektori. Kolonneilla voidaan erotella esimerkiksi hiilivedyt C1–C10, hiilidioksidi ja hiilimonoksidi tai alkuainekaasut (H_2 , Ar, O_2 , N_2). (19, s. 12.)

Detektorina toimii lämmönjohtodetektori (TCD), joka määrittää lämmönjohtavuuseron referenssi-kaasun ja näytekaasun välillä. Kantajakaasuna käytetään yleensä heliumia tai vetyä. Kantajakaasun lämmönjohtokyvyn ja näyteyhdisteen lämmönjohtokyvyn täytyy erottua riittävästi toisistaan,

jotta detektorilla saataisiin määritettyä lämmönjohtavuusero. TDC-detektoria voidaan käyttää niin sanottujen peruskaasujen, kuten hapen, typen, hiilidioksidin ja vedyn analysointiin. (20, s. 28–30).

Mikro-GC:n voi asentaa prosessilinjastoon ja ohjelmoida ottamaan näytteitä määritellyin väliajoin. Laite on kooltaan myös sen verran pieni, että sitä voidaan liikutella paikasta toiseen tarpeen mukaan. (19, s. 4.)

Käytössä olleessa Agilent 490 micro GC:ssä on käytössä kaksi linjaa. Kolonneina ovat 10 m pitkä MS5A-kolonne ja 1 metrin pituinen Cox-kolonne. MS5A-kolonne koostuu alkalimetalli-alumiinisilikatista, joka sisältää kationeja ristikkorakenteessa. Materiaali on vahvasti poolinen, ja sitä käytetään alkuaine- ja kaasujen erotukseen (H₂, He, Ar, O₂, N₂). (19, s. 11.) COx-kolonnilla voidaan määrittää vety, helium, typpi ja happi, hiilimonoksidi, metaani ja hiilidioksidi (H₂, He, N₂ ja O₂, CO, CH₄, CO₂) (21, s. 2).

Injektorissa on takaisinhuhteluominaisuus. Sen tarkoituksena on estää kosteuden ja vaikeammin höyrystyvien komponenttien pääsy kolonniin. Tämän järjestelmän tarkoituksena on lyhentää analyysiaikoja ja edistää kolonnien puhtaanapitoa. Takaisinhuhtelujärjestelmässä on esikolonne ja analyttinen kolonne. Nämä kolonnit on yhdistetty paineensäätöpisteellä, joka mahdollistaa kaasun takaisinvirtauksen ennalta määrättyä ajankohtana. (19, s. 13.)

4.3 Aritermin BioComp pellettilämmityslaitteisto

Työssä käytetty pellettilämmityslaitteisto on Oulun ammattikorkeakoulun energialaboratorion laite. Kattila on Aritermin BioComp 60 kW. Polttimena on Ariterm MultiJet 60 kW. Palamisprosessia ohjataan Arimaticin ohjauskeskuksella.

MultiJet 60 -poltin on liikkuvalla arinalla varustettu, ja se soveltuu usealle erilaiselle biopolttoaineelle. Mahdollisia polttoaineita ovat esimerkiksi puu- ja turvepelletit, hake ja erilaiset peltopolttoaineet. Poltin asennetaan kattilan tulipesän poltinaukkoon ja polttimeen arina on kokonaisuudessaan tulipesän puolella. (22.)

Arinan liikkuvuutta voidaan säädellä eri polttoaineille sopivaksi. Liikkuvan arinan ansiosta polttoaine sekoittuu hyvin arinapinnoilla. Lisäksi liikkuva arina soveltuu runsastuhkaisten polttoaineiden

polttamiseen, koska arina siirtää syntyvän tuhkan tehokkaasti tuhkapesään. Syöttöruuvi ja polttoainevarasto valitaan käytettävän polttoaineen mukaan. (22.)

Poltin on varustettu kahdella tai neljällä palamisilmapuhaltimella. Niitä ohjataan ohjauskeskuksesta. Ohjauskeskus säätää puhallusilman voimakkuutta niin, että polttoaineen ja ilman sekoitus suhde pysyy optimaalisena. Näin saavutetaan puhdas palaminen ja korkea hyötysuhde kaikilla tehoilla. (22.)

BioComp-kattila on automaattinen biolämmityskattila. Se soveltuu usean erityyppisen biopolttoaineen polttamiseen. Tulipesä on rakenteeltaan pyöreä, mikä parantaa lämmön talteenottoa. Kattila yhdistettynä MultiJet 60 -polttimeen ja ohjauskeskukseen saa aikaan hyvän hyötysuhteen (93 %) ja sillä saavuttaa alhaiset NOx- ja CO-päästöt. Kattilassa on automaattinen konvektion puhdistus, joka vähentää huollon tarvetta. Savukaasupuhallin pitää tulipesän paineen vakiona ja varmistaa tasaisen palamisen. (23, s. 29.)

4.4 Työssä käytetyt pelletit

Pellettipolttimessa on käytetty Pro pelletin puupellettiä. Puupelletti on kemiallisesti käsittelemätöntä kuoretonta havupuuta. Halkaisijaltaan pelletit ovat noin 8 mm ja pituudeltaan 3,15 mm. Kosteusprosentti pelleteissä on alle 10 % ja pellettien irtotiheys on keksimäärin 650 kg/m³. Tuhkapitoisuus pelleteissä on tyypillisesti ≤ 0,5 %. Pellettien lämpöarvo on ≥ 4,8 kWh/kg. (24.)

4.5 Pellettilämmityslaitteiston näytteenotto

Pellettipolttimen savukanavan kyljessä on kupariputki, jonka päässä on hana. Tämä toimii savukaasujen näytteenottolinjastona. Näytteenottolinjasto näkyy kuvassa 7.



KUVA 7. Savukaasukanavaan asennettu näytteenottolinjasto

Kun näyte otetaan näytteenottopalloon, pallo kiinnitetään lyhyeen letkunpätkään ilmatiiviisti. Pumpun toisen päään letku (IN) liitetään savukaasun näytteenottohanaan ja toinen letku (OUT) liitetään näytteenottopalloon kiinnitettyyn letkuun. Ennen näytteenottoa savukaasu pumpataan linjastoon. Kun näytettä otetaan kaasunpitävään ruiskuun, pumpataan näytteenottolinja täyteen savukaasua. Tämän jälkeen ruisku liitetään lyhyellä letkulla näytteenottolinjaan ja näyte otetaan ruiskuun.

VOC-näyte kerättiin pellettipolttimella sorbtioputkiin liittämällä putken toinen pää letkulla näytteenottolinjaan ja toinen pää letkun kautta VOC-näytteiden ottoon tarkoitettuun pumppuun. Pumpun virtaus oli 200 ml/min. Pellettilämmityslaitteistolta pisin näytteenottoaika oli 30 minuuttia.

4.6 Pellettien polttokokeet laboratoriossa

Kuvassa 8 on esitetty laboratorion koejärjestely. Kokeet on tehty vetokaapissa. Näin palamisen savukaasut eivät aiheuta terveyshaittaa tai palohälytystä. Näytteenotto on tehty suppilon päältä. Polttokokeissa palotilanne on suhteellisen lyhyt ja palaminen ei ole tehokasta. Näytteenotto on tehty joko kaasutiiviiseen ruiskuun, näytteenottopalloon tai sorbenttiputkeen.



KUVA 8. Laboratoriopolttojen koejärjestely pelleteillä

VOC-näyte kerättiin laboratoriopolttoista sorbtioputkiin liittämällä putken toinen VOC-näytteiden ottoon tarkoitettuun pumppuun. Pumpun virtaus oli 200ml/min. Laboratorion polttokokeiden näytteet otettiin suppilon yläpäästä. Näytteenottoaika laboratoriopolttoissa vaihteli 5 sekunnista 5 minuuttiin.

4.7 On-line-mittari KANE KM900

KANE KM900 On-line-mittarilla voidaan mitata savukaasun pitoisuuksia savukaasukanavasta esimerkiksi näytteenottohetkellä. Kuvassa 9 on mittauslaite. Laite mittaa muun muassa savukaasun lämpötilan, happipitoisuuden, palamisen hyötysuhteen, hiilimonoksidi- ja hiilidioksidipitoisuuden ja hiilimonoksidin ja hiilidioksidin suhteen. Mittalaitteeseen voi tehdä "oma polttoaine" -ohjelman käytetyn polttoaineen arvoilla. Tässä laitteessa "oma polttoaine" -ohjelmaan on määritetty ProPelletin puupellettien tiedot.



KUVA 9. KANE KM900 On-line-mittari ja savukaasujen mittausanturi

5 KOKEELLINEN OSUUS

Kokeellisessa osuudessa tehtiin käyttöohje Shimadzu GC-2010 -laitteelle ja tutkittiin laitteen soveltuvuutta savukaasunäytteiden määrittämiseen. Tutkimuksia tehtiin myös Agilentin 490 micro GC:llä ja Agilentin 5975C VL MSD GC-MS-laitteistolla.

5.1 Käyttöohje GC-FID:lle

Käyttöohje tehtiin Shimadzu GC-2010 -laitteelle ja GC solution-ohjelmistolle. Samalla perehdyttiin laitteen toimintaan. Laitteeseen tutustuminen tehtiin etanolimääritysmenetelmällä. Menetelmässä tutkittiin etanolin pitoisuutta ja sisäisenä standardina käytettiin metanolia.

Standardinäytteet valmistettiin tekemällä 5-, 10- ja 15-prosenttiset etanoliliuokset. Kaikkiin standardeihin lisättiin sisäiseksi standardiksi 5 prosenttia metanolia. Kantaliuokset tehtiin taulukon 7 mukaan ja laimennokset taulukon 8 mukaan.

TAULUKKO 7. Kantaliuosten valmistaminen

std	pitoisuus (%)	ml	Tilavuus (ml)
1 EtOH	5	2,5	50
2 EtOH	10	5,0	50
3 EtOH	15	7,5	50
ISTD MeOH	5	2,5	50

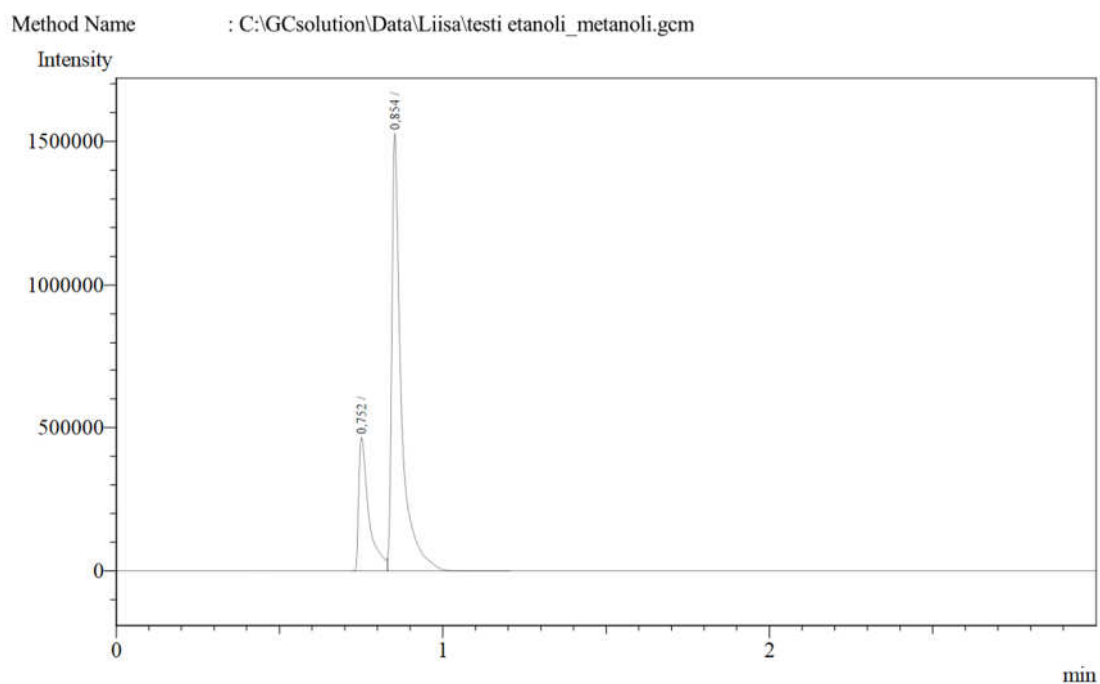
TAULUKKO 8. Näytelaimennosten valmistaminen

std	EtOH (%)	ml	MeOH (%)	ml	Tilavuus (ml)
1	5	2	5	1	10
2	10	2	5	1	10
3	15	2	5	1	10

Standardit ajettiin menetelmällä, jossa näytteensyöttö tehtiin AOC-20i-s-automaattinäytteensyöttäjällä. Injektointi tehtiin split-menetelmällä 200 °C:ssa. Kolonnin lämpötilaohjelmalla käytettiin 50 °C:ta, joka pidettiin 3 minuuttia. Detektorin lämpötilana käytettiin 250 °C:ta (liite 1). Kromatogrammi on kuvassa 10. Metanoli eluoituu ensin ja etanoli toisena.

Etanoli ja metanoli eluoutuivat peräkkäin, ja piikkien erottuminen ei ollut täydellistä. Erottumisen parantamiseksi kokeiltiin kolonnin lämpötilaohjelmaa, jossa lämpötilana käytettiin 30 °C:ta. Erottuminen ei parantunut alhaisemmalla lämpötilalla ja aiheutti etanolipiikin häntimistä.

Ajoja toistettiin useana päivänä, ja samalla tehtiin laitteen käyttöohje (liite 2). Käyttöohjeeseen pyrittiin keräämään kaikki tärkeät asiat, kuten laitekoonpanojen muuttaminen, kalibrointinäytteiden mittaaminen, tulosten käsittely ja raportin tekeminen.



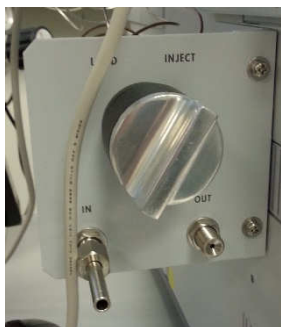
KUVA 10. Etanolinmääritysmenetelmän kromatogrammi GC-FID-laitteella.

5.2 Alustavat tutkimukset GC-FID:llä

Opinnäytetyössä savukaasujen määrittämistä varten oli hankittu Zebon ZB-1HT Inferno -kolonni. Kolonni on tarkoitettu pitkien C10–C90 pitkien hiilivetyjen määrittämiseen. Kirjallisuuden mukaan savukaasujen hiilivedyt ovat lyhempiä, alle yhdentoista hiilen yhdisteitä. Kolonnia päätettiin kuitenkin kokeilla savukaasunäytteiden tutkimiseen.

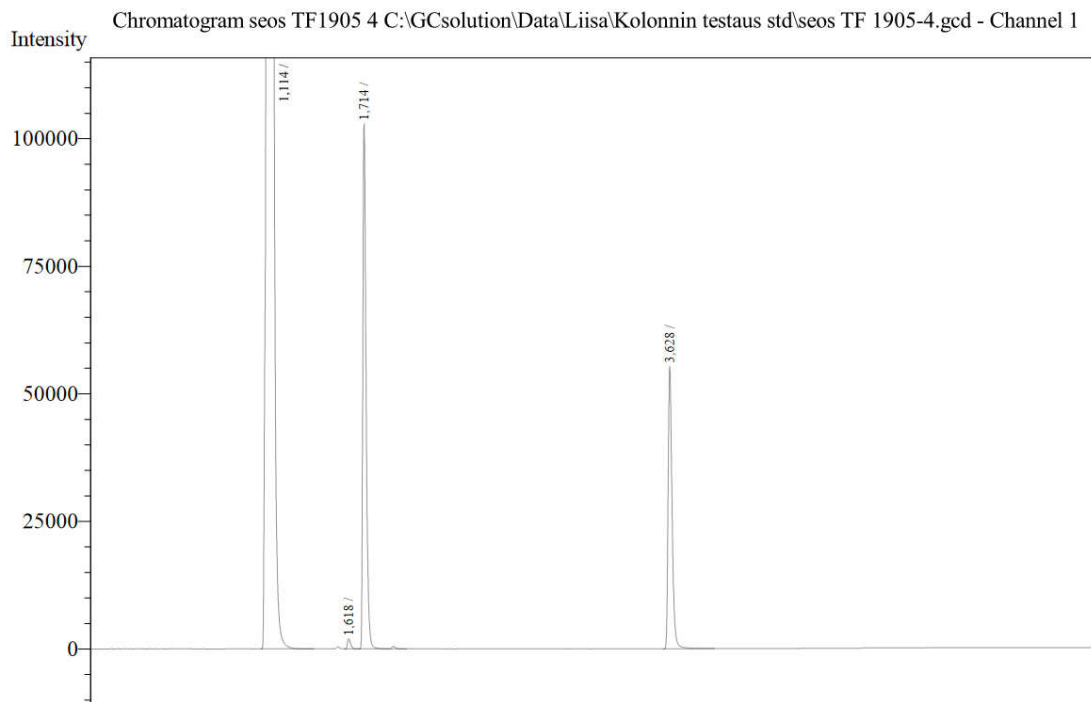
Alussa kolonnin toimivuutta testattiin Agilent Technologies "flame ionization Detector sample" referenssinäytteellä (liite 3). Testaukseen käytettiin kaasukromatografian nestepuolta. GC-FID:in kromatogrammi vastasi hyvin referenssinäytteen kromatogrammia.

Kolonnia ja näytteen syöttöä kokeiltiin heksaanilla, propaani/butaanikaasun seoksella sekä tolueenilla. Näytteen syöttö (kuva 11) oli manuaalisesti toimiva, joten määrityksistä oli vaikea saada toistettavia. Jos näytteen syöttöä piti liian kauan auki, vaikutti se laitteen kaasujen paineisiin ja esti analyysien aloittamisen.



KUVA 11. Kaasumaisten näytteiden näytteen syöttö

Propaania ja butaania ei saatu erotettua erillisiksi piikeiksi. Propaani/butaani-, heksaani- ja tolueeniseoksia mitattaessa käytettiin erilaisia seossuhteita. Kuvassa 12 on kromatogrammi, jossa on kaasuna propaani/butaaniseosta 75 ml, heksaania 100 ml ja tolueenia 162 ml. Kromatogrammissa on havaittavissa propaani/butaani-piikki retentioajalla 1,114, heksaani retentioajalla 1,714 ja tolueeni retentioajalla 3,628.



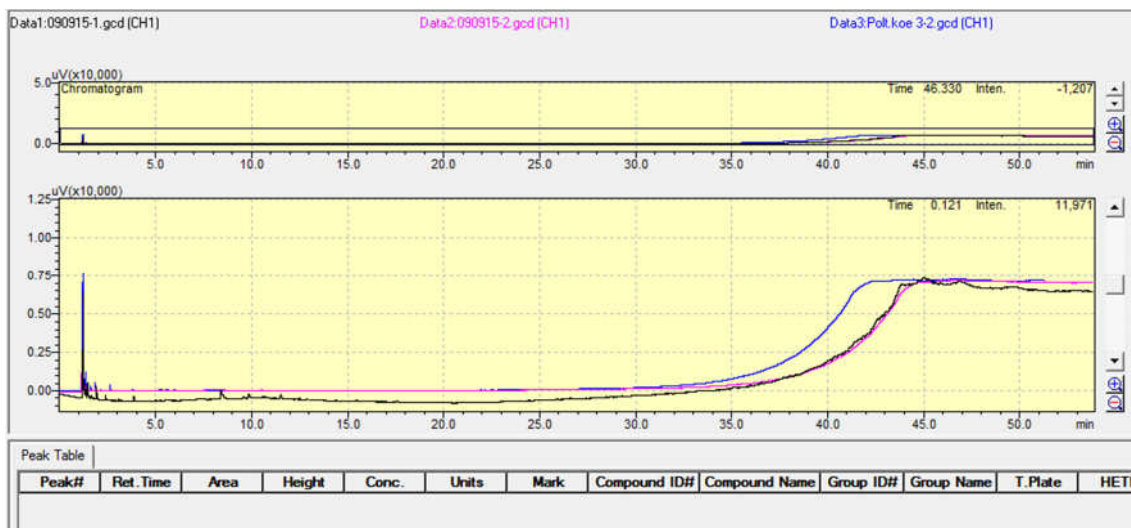
KUVA 12. Propaani/butaani seoksen, heksaanin ja tolueenin kromatogrammi

5.3 Analyysit ja tulokset GC-FID:llä

Savukaasunäytteitä otettiin pellettipolttimelta sekä polttamalla pellettejä laboratorioissa. Pellettipolttimelta otettiin näytteitä varsinaisen palamisen aikana sekä käynnistystilanteessa, jolloin palaminen ei ollut niin tehokasta.

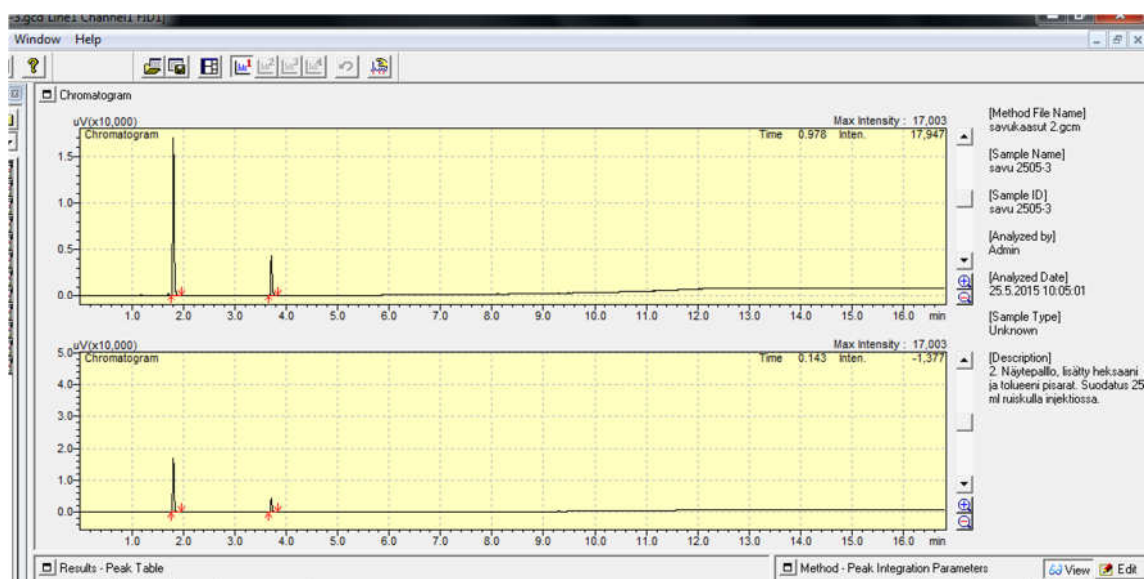
Näytteet otettiin kaasutiiviisiin ruiskuihin. Pellettilaitteistolta otettiin useampia näytteitä alkupalosta ja sammutuksesta. Määrittämiseen kokeiltiin useampia menetelmiä. Myös pellettilämmityslaitteiston savukaasukanavan näytteenottoa ja näytteenottoletkuja lyhennettiin. Näytteistä ei onnistuttu määrittämään hiilivetyjä. Näytteenotossa letkuun muodostui kondenssivettä savukaasun jäähtymisen seurauksena.

Näytteiden suodattaminen lopetettiin, koska kromatogrammien perusteella osa näytteiden yhdisteistä jäi suodattimeen. Kuvassa 13 on suodatetun ja suodattamattomien näytteiden kromatogrammit. Suodatetussa näytteessä oli huomattavasti vähemmän piikkejä kuin suodattamattomissa näytteissä.



KUVA 13. Laboratoriopolton suodatettu näyte 090915-2 sekä suodattamattomat näytteet 090915-1 ja poltto.koe3-2

Joihinkin pellettilämmityslaitteistolta otettuihin savukaasunäytteisiin lisättiin tolueenia ja heksaania kontrolliyhdisteiksi. Tolueeni ja heksaani näkyivät ajoissa piikkeinä samoilla retentioajoilla kuin aikaisemmin. Kuvassa 14 on pellettilämmityslaitteistolta otetun näytteen kromatogrammi, jossa näytepalloon oli lisätty heksaania ja tolueenia. Heksaanin ja tolueenin piikit erottuivat hyvin ja ne ovat nähtävissä kromatogrammissa. Savukaasut 2-menetelmää (liite 4) muutettiin useamman kerran ja eri versioilla ajettiin aina muutamia näytteitä. Näytteiden injektiossa kokeiltiin jakoinjektiota sekä suoraa injektiota. Määrittelyssä käytettiin myös erilaisia virtauksen kontrollimenetelmiä. Kolonnin lämpötilaohjelmaa muutettiin hieman.



KUVA 14. Pellettilämmityslaitteiston savukaasunäyte savu 2505-3, johon on lisätty tolueenia ja heksaania.

5.4 Analyysit TD-GC-MSD-laitteella

Savukaasujen sisältämien yhdisteiden määrittämiseksi näytteitä tutkittiin VOC-yhdisteiden määrittämiseen suunnitellulla TD-GC-MSD-laitteella, jossa massadetektorilla pystyy tunnistamaan näytteissä olevia orgaanisia yhdisteitä. Analyysit tehtiin menetelmällä, joka on suunniteltu haihtuvien hiilivetyjen määrittämiseen (liite 5). Näytteet otettiin Tenax TA/ Carbograph1TD/ Carboxen 1000 -sorbtioputkiin. Näytteenottoyksikkönä oli Markersin ULTRA TD, ja näytteenkäsittely-yksikkönä oli Markersin Thermal desorber. Kaasukromatografian ja massadetektorin yhdistelmä oli Agilentin 5975C VL MSD.

Näytteitä otettiin useampana päivänä laboratorion polttokokeista. Näytteitä oli yhteensä 15 kpl. Pellettipolttimelta otettuja savukaasunäytteitä oli 3 kpl. Monet laboratorionäytteistä ja kaikki pellettipolttimelta otetut näytteet olivat liian laimeita ja ne jouduttiin hylkäämään tulosten käsittelyssä. Pellettipolttimelta otettu näyte oli 30 minuutin näytteenoton jälkeen edelleen liian laimea eikä kromatogrammissa ollut tunnistettavia piikkejä.

5.5 Tulokset TD-GC-MSD-näytteistä

Taulukossa 9 näkyy tulosten käsittelyyn mukaan otettujen näytteiden näytetiedot sekä näytteenottoajat. Etanolia käytettiin 210915-näytteiden sytytyksessä. Kostutettuja pellettejä oli mukana muutama. Näissä näytteissä on myös pidempi näytteenottoaika.

TAULUKKO 9. Laboratoriokokeissa saatujen savukaasunäytteiden näytetunnus, näytteenottoaika ja näytteenottotilanne

näytetunnus	näytteenottoaika (s)	Näytteenottotilanne
140915 lt6	60	Loppupuolen palo ja hehku
140915 lt 8	60	savuava palo
210915 1	300	Alkupalo, savuava. Käytetty etanolilla käsiteltyjä pellettejä muutama sytytyksessä.
210915 2	300	Paloa noin 4 min ja savuava loppupalo noin 1 min. Käytetty etanolilla käsiteltyjä pellettejä muutama sytytyksessä.
210915 4	240	sammumisvaihe, paljon savua. Käytetty etanolilla käsiteltyjä pellettejä muutama sytytyksessä.

Taulukossa 10 on näytteiden tulokset kerättynä yhteen taulukkoon. Punaisella merkityt yhdisteet on mainittu myös kirjallisuudessa. Taulukkoon kerättiin kaikki näytteet, joiden spektri vastasi kirjastospektriä yli 80 %:n vastaavuudella. Osa yhdisteistä määritettiin yhdestä näytteestä ja osa yhdisteistä oli kaikissa näytteissä. Näytetunnuksella 210915 olevista näytteistä määritettiin useampia yhdisteitä kuin 140915-näytteistä. Etanoli on saattanut vaikuttaa joidenkin yhdisteiden muodostumiseen. Sarakkeeseen kpl on merkitty kuinka monesta näytteestä yhdiste on määritetty.

TAULUKKO 10. Laboratoriopolttojen näytteistä määritetyt haihtuvat hiilivedyt retentioajan mukaan järjestettynä. Taulukossa on retentioaika, yhdiste, kaava, CAS-numero ja esiintymiskerrat näytteessä. Punaisella merkityt yhdisteet on mainittu lähdekirjallisuudessa.

retentioaika n. arvo	yhdiste	kaava	cas	kpl
4,8	1-Propeeni	C ₃ H ₆	115-07-1	5
5,2	2,5-Furaani-dione	C ₅ H ₆ O ₃	4100-80-5	1
5,5	1,3-syklopentadieeni	C ₅ H ₆	542-92-7	1
5,6	buten-2-aali/ krotonaldehydi	C ₄ H ₆ O	4170-30-3	3
5,7	Furaani, 2,3-dihydro	C ₄ H ₆ O	1191-99-7	2
5,8	2-butanoni	C ₄ H ₈ O	78-93-3	2
5,8	2-metyyli-Furaani,	C ₅ H ₆ O	534-22-5	5
6,1	Etikkahappo	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	1
6,5	Bentseeni	C ₆ H ₆	71-43-2	4
6,6	isopropenyylimetyyliketoni	C ₅ H ₈ O	814-78-8	2
7,1	2,5-dimetyyli-Furaani,	C ₆ H ₈ O	625-86-5	3
8,1	Tolueeni/metyylibentseeni	C ₇ H ₈	108-88-3	4
8,2	1,3,5-sykloheptatrieeni	C ₇ H ₈	544-25-2	1
8,8	1H-Pyratsoli, 3,4-dimetyyli	C ₅ H ₈ N ₂	2820-37-3	1
8,8	3-furaldehydi	C ₅ H ₄ O ₂	498-60-2	1
8,8	Furfuraali	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	5
9,5	2-furaanimetanoli	C ₅ H ₆ O ₂	98-00-0	5
10,1	1,3-syklopentaani-di-one	C ₅ H ₆ (=O) ₂	3859-41-4	1
10,3	Betsosyklobutaani	C ₈ H ₈	694-87-1	1

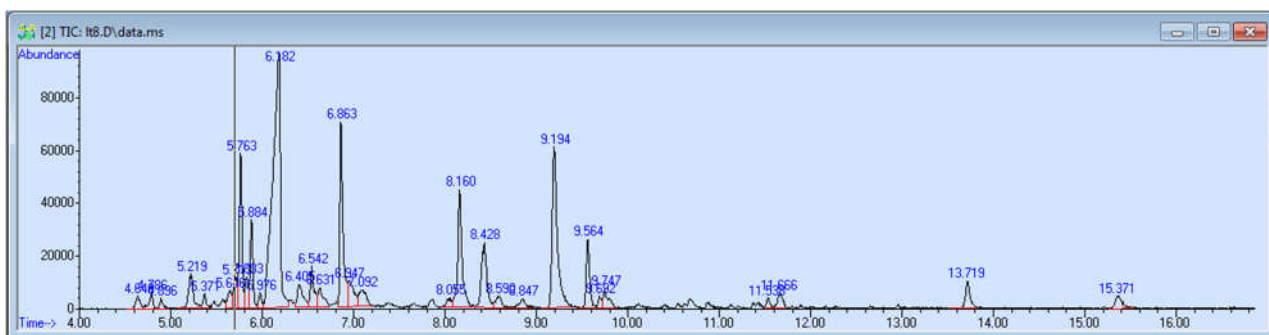
Taulukko 10 jatkuu				
retentioaika n. arvo	yhdiste	kaava	cas	
10,5	2-syklopenteeni-1-one,2-metyyli-	C ₆ H ₈ (=O)	1120-73-6	3
10,6	Etanoni, 1-(2-furanyyli)-	C ₆ H ₆ O ₂	1192-62-7	1
10,8	2-syklopenteeni-1-one	C ₅ H ₆ O ₂	10493-98-8	2
11,1	Furaani	C ₄ H ₄ O	110-00-9	1
11,5	5-metyyli-furfuraali	C ₆ H ₆ O ₂	620-02-0	2
11,6	Bentsaldehydi	C ₇ H ₆ O	100-52-7	1
11,7	fenoli	C ₆ H ₆ O	108-95-2	1
11,8	3-metyyli-2(5H)-furanoni	C ₅ H ₆ O ₂	22122-36-7	1
11,9	3-metyyli-5-metylideeni-2(5H9-fu- ranoni	C ₆ H ₆ O ₂	61892-54-4	1
12,0	2-pentyyli-furaani	C ₉ H ₁₄ O	3777-69-3	1
12,3	Bentsofuraani	C ₈ H ₆ O	271-89-6	2
12,6	metyylisyklopentaani	C ₆ H ₈ O ₂	765-70-8	1
13,0	o-kresoli	C ₇ H ₈ O	95-48-7	1
13,0	m-kresoli	C ₇ H ₈ O	108-39-4	1
13,4	p-kresoli	C ₇ H ₈ O	106-44-5	1
13,7	2-metoksifenoli	C ₇ H ₈ O ₂	90-05-1	3
15,3	2-metoksi-p-kresoli	C ₈ H ₁₀ O ₂	93-51-6	4
15,6	Naftaleeni	C ₁₀ H ₈	91-20-3	2
16,6	fenoli, 4-etyyli-2-metoksi-	C ₉ H ₁₂ O ₂	2785-89-9	1
16,6	2-metoksifenyylialkoholi	C ₉ H ₁₂ O ₂	7417-18-7	2

Hiiliketjujen pituudet vaihtelevat C2–C10. Suurin osa haihtuvista hiilivedyistä oli 5–6 hiilen mittaisia yhdisteitä ja rengasrakenteisia. Bentsofuraani, naftaleeni ja fenoli ovat PAH-yhdisteitä. Naftaleeni määritettiin kahdesta näytteestä.

1-Propeeni, Furfuraali ja 2-furaanimetanoli esiintyivät kaikissa tutkituissa näytteissä. Bentseeni, tolueni ja 2-metoksi-p-kresoli määritettiin neljästä näytteestä viidestä. Buten-2-aali, 2,5-dimetyyli-Furaani ja 2-syklopenteeni-1-one, 2-metyyli- ja 2-metoksifenoli esiintyivät kolmessa näytteessä.

Kirjallisuuden kanssa vastaavia yhdisteitä olivat 1-propeeni, 1,3-syklopentadieeni, 2-metyyli-furaani, bentseeni, 2,5-dimetyyli-Furaani, tolueeni, furaani, bentsaldehydi, fenoli ja naftaleeni. Kirjallisuudessa mainittiin myös syklopenteeni, mutta tutkituissa näytteissä oli vain funktionaalisia ryhmiä sisältäviä syklopenteeni yhdisteitä. Fenoliyhdisteitä oli useampia, ja niillä oli funktionaalisia ryhmiä. Nämä yhdisteet olivat lähinnä kresoleita.

Kuvassa 15 on näytteen 140915 It8 kromatogrammi. Osaa suurimmista piikeistä TD-GC-MSD-laitteen kirjastotietokanta ei tunnistanut, kuten piikkejä retentioajoilla 5,763; 6,863; 8,160; 9,194. Nämä piikit voivat olla laitteen siloksaanipiikkejä, mutta myös tunnistamatta jääneitä yhdisteitä. Sama toistui kaikissa näytteissä, joten monille isoille piikeille ei saatu ≥ 80 % varmuudella vastaavuutta kirjastospektreihin.

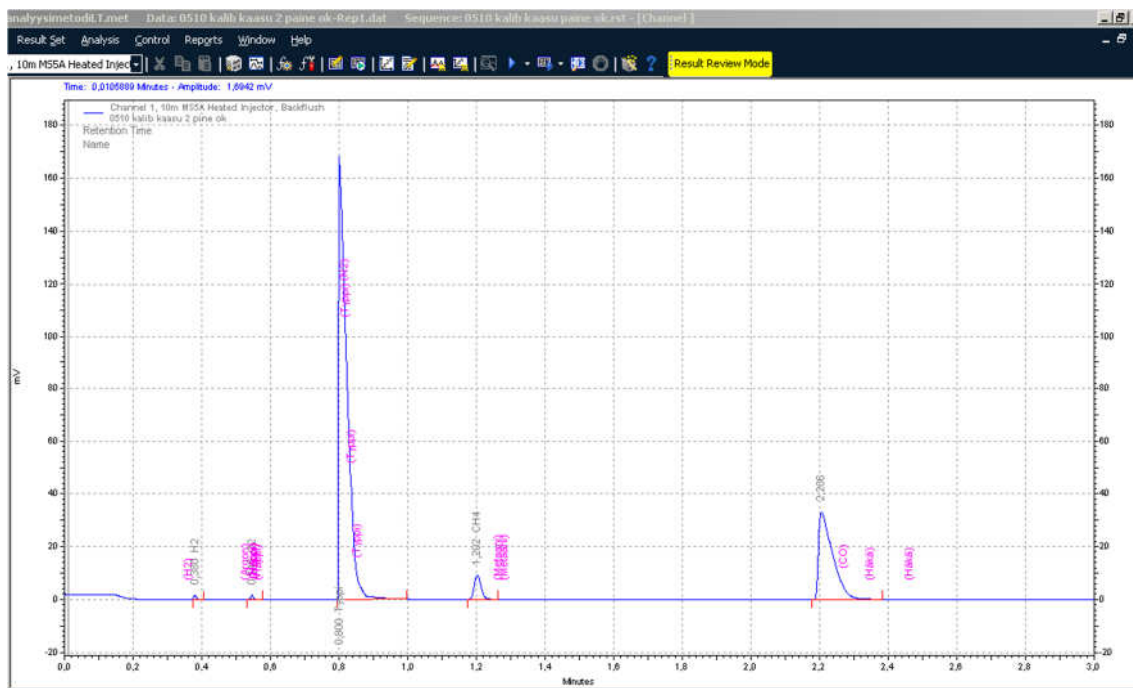


KUVA 15. Näytteen It8 kromatogrammi ajalta 4–17 min. Piikin koko vastaa yhdisteen pitoisuutta näytteessä.

5.6 Analyysit mikro-GC:llä

Agilentin 490 micro GC:llä tutkittiin, onko savukaasuissa metaania. Ajo-ohjelmalla käytettiin menetelmää, jolla voitiin määrittää hiilimonoksidi-, hiilidioksidi- ja typpipitoisuudet (liite 6). Työssä keskityttiin orgaanisiin hiilivetyihin, joten epäorgaanisten yhdisteiden tuloksiin ei perehdytty syvemmin. Laboratoriossa näytteitä poltettiin ja mitattiin useampana päivänä. Näytteenotto tehtiin kaasutiiviseen näytteenottopalloon. Näytteitä otettiin myös pellettilämmityslaitteistolta.

Kromatogrammeissa ei ollut metaanin piikkiä. Metaania ei ollut pellettipolttimelta otetuissa näytteissä eikä myöskään laboratoriossa poltetuissa näytteissä. Savukaasujen metaanipitoisuudet ovat matalia, esimerkiksi 11–200 mg/m³. Laite oli kalibroitu metaanipitoisuudella 2,5 %. Kuvassa 16 on kalibroitikaasulla tehdyn ajon MS5A-kolonnin kuvaaja ja siitä on nähtävissä metaanin suhteellisen pieni piikki retentioajalla 1,202. Näytteissä oli havaittavissa typpipiikki retentioajalla 2,105.



KUVA 16. Mikro-GC:n kalibrointikaasun kromatogrammi MS5A-kolonnilla

Mikro-GC määrittä savukaasunäytteistä myös hiilidioksidipitoisuutta. Pellettipolttimelta mitattiin ennen näytteenottoa 4,2 %:n hiilidioksidipitoisuus. Pitoisuus mitattiin savukaasukanavasta hieman ennen savukaasunäytteenottoa. Savukaasunäyte mitattiin mikro-GC:llä ja laiteen laskema pitoisuus hiilidioksidille oli 4,1 %. Hiilidioksidipitoisuustulosten perusteella voidaan päätellä, että laite toimi odotetulla tavalla.

6 YHTEENVETO

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin Shmadzu GC-2010 GC-FID-laitteen toimivuutta savukaasujen määrittämiseen. Tutkimusta tukevin menetelminä käytettiin mikro-GC:tä ja TD-GC-MSD-laitteistoja. Jatkossa savukaasujen tutkimista kannattaa kehittää eteenpäin. Kehittämistä on näytteenotossa, laboratoripoltoissa ja näytteenäytössä GC-FID:lle.

Käyttöohjeen tekeminen Shimadzu GC-2010 -kaasukromatografille onnistui ilman suurempia ongelmia. Sen tekeminen oli hyvä alku työlle, koska samalla laitteeseen perehtyi hyvin heti työn alussa. Työn jatkuessa savukaasunäytteiden parissa saatiin laitteen käytöstä uutta tietoa. Ne oli helppo päivittää käyttöohjeeseen.

Jos GC-FID-laitteistolla halutaan jatkossa määrittää savukaasujen haihtuvia hiilivetyjä, laitteelle pitää ostaa uusi kolonni. Kolonnina voi kokeilla esimerkiksi Agilentin CP-Al₂O₃/KCl alumiinioksidi PLOT -kolonnina. Oikeanlaisen kolonnin valinta on onnistuneen menetelmän luomisen ja määrittämisen kulmakivi. Kirjallisuudessa savukaasuanalyysien kolonnin lämpötilaohjelma on aloitettu hyvin matalista lämpötiloista, jopa -20 °C:sta. GC-FID-laitteessa ei ole jäähdytystä, joten alhaisin mahdollinen kolonnin lämpötila on 30 °C:tta. Koska laitteen kolonnin lämpötilaohjelmaa ei voida aloittaa kovin matalasta lämpötilasta, oikeanlaisen kolonnin valinta korostuu.

GC-FID-laitteistolla oleva kaasumaisten näytteiden näytteenäyttöluuppi vaatii käyttäjältä tilannekohtaista optimointia ja se ei ole toistettava näytteenäyttömenetelmä. Se soveltuu kuitenkin kaikkien kaasumaisten näytteiden analysointiin.

Agilentin 490 micro GC on suunniteltu automaattiseen näytteenottoon ja analyysiin suoraan prosessista. Sen etuna on laitteen monikanavaisuus, jolloin paljon eri yhdisteitä saadaan määritettyä jatkuvatoimisesti ja nopeasti. Laite on helppokäyttöinen, ja sen etuna on myös helppo liikuteltavuus. Tarvittaessa laitteen voi liittää esimerkiksi pellettilämmityslaitteiston savukaasukanavaan. Näin savukaasuista voidaan määrittää pitoisuuksia eri käyttötehoilla ja palovaiheissa.

Mikro-GC:n hyvä puoli on myös se, että sillä pystyy tekemään useamman rinnakkaismäärittämisen yhdestä savukaasunäytteestä. Mikro-GC:lle on myös saatavissa haihtuville hiilivedyille soveltuva

kolonni. Kolonnilla voidaan määrittää myös metaania. Mikro-GC on hyvä vaihtoehto metaanin määrittämiseen, jos laitteella voidaan määrittää matalia metaanipitoisuuksia ja näytteenotto-olosuhteet saadaan paremmiksi. Metaanin määrittäminen savukaasuista on tärkeää, koska sitä on suurin osa palamiskaasuista. Metaanin määrittämiseen liekki-ionisaatiodektektorin (FID) sijasta voi käyttää myös lämmönjohtokykydektoria (TCD). TC-dektoria oli käytetty kirjallisuudessa metaanin määrittämiseen. Tämä dektori on käytössä Agilentin 490 micro GC:llä.

Pellettilämmityslaitteiston näytteenottolinjasto on rakennettu kupariputkesta, ja sen alkupää on läheltä kattilaa. Näytteenotto tehdään pumpulla. Savukaasu pumpataan kupariputkeen jonka jälkeen otetaan näyte. Yleensä savukaasunäytteet otetaan savupiipun päältä, jolloin osa yhdisteistä on jäänyt savupiippuun. Piipussa savukaasun lämpötila on ehtinyt laskea ja osa vedestä poistua.

Pellettipolttimelta näyte otetaan hyvin pian sen jälkeen, kun savukaasu on poistunut tulipesästä ja kaasu on vielä kuumaa. Kupariputki on suhteellisen pitkä, ja siinä ei ole lämmitystä tai eristystä. Näytteenottolanteessa savukaasut jäähtyvät nopeasti ja samalla muodostuu kondenssivettä näytteenottolinjaan. Kondenssiveden muodostumista voi verrata teollisuudessa käytettyjen savukaasupesureiden toimintaan. Siellä savukaasuihin sumutetaan vettä, jolloin haitalliset yhdisteet saadaan puhdistettua savukaasuista ennen niiden johtamista ulos savupiipusta. Tämä voi olla syynä siihen, ettei pellettipolttimen savukaasuista määritetty yhdisteitä edes puolen tunnin näytteenottoajalla. Kuitenkin hyvin suunnitellulla ja asennetulla polttolaitteistolla voidaan päästä hyvin mataliin OGC-pitoisuuksiin.

Jatkossa näytteenottoa kannattaa kehittää. Näyte voidaan ottaa joko katolta savupiipusta tai näytteenottolinjastoon asennetaan lämmitys. Myös näytteenoton paikkaa voi miettiä uudelleen. Näin saadaan vähennettyä kondenssiveden vaikutusta näytteisiin. Näytteenoton siirtämistä kauemmas tulipesästä puoltaa myös se, että silloin osa pienhiukkasista on poistunut näytteestä. Pienhiukkaset voivat tutkia kaasukromatografian kolonnin.

Laboratoriokokeissa on käytetty pieniä pellettimääriä, koska kokeet on tehty vetoakaapissa. Vetoakaapissa on voimakkaat ilmavirtaukset, jolloin palossa muodostuvat kipinät lähtevät lentoon. Kipinät aiheuttavat palovaaran, ja pahimmassa tapauksessa tulipalo voi syttyä ilmanvaihtokanavassa. Jatkossa laboratoriokokeet pitäisi pystyä tekemään suuremmilla pellettimäärillä, niin että palaminen tapahtuisi korkeammassa lämpötilassa. Kokeissa pitää kuitenkin kiinnittää huomiota muodostuviin savukaasuihin ja paloturvallisuuteen.

Laboratoriokokeissa palaminen oli epätäydellistä ja palolämpötilat todennäköisesti aika matalat. Laboratoriokokeet eivät siksi vastaa todellista palotilannetta. Keveät hiilivedyt muodostuvat nopeassa lämpötilannousussa ja korkeassa palolämpötilassa. Alhaisessa palolämpötilassa muodostuu tervaa ja jäännöshiiltä. Palolämpötilan nousun seurauksena näytteissä voisi olla enemmän haihtuvia hiilivetyjä.

TD-GC-MSD-laitteen termodesorptioyksikkö mahdollistaa pienien hahtuvien hiilivetyjen analytiikan. Näyte saadaan syötettyä kolonniin konsentroituna ja nopeasti, jolloin piikkien erottuminen paranee. Massadetektorin kyky tunnistaa yhdisteet helpottaa tuntemattomien näytteiden analytiikkaa huomattavasti.

Tässä tutkimuksessa saatiin parhaiten tietoja TD-GC-MSD-laitteella. Monet yhdisteet vastasivat kirjallisuudessa mainittuja yhdisteitä. TD-GC-MSD-menetelmän hyvä puoli on, että sillä voidaan kerätä näytettä pidemmältä ajanjaksolta. Silloin myös matalamman pitoisuuden yhdisteet ovat helpommin määritettävissä. Myös tässä menetelmässä pellettipoltin näytteenoton kehittäminen on tärkeää. Suuri kosteus vaikuttaa haitallisesti laitteeseen ja haittaa yhdisteiden määrittämistä.

Käytössä olleista menetelmistä TD-GC-MSD oli soveltuvin savukaasujen tutkimiseen. Menetelmän hyvä puoli on laitteen kyky tunnistaa yhdisteitä kirjastospektrien perusteella. Savukaasunäytteissä mahdollisuus pidempään näytteenottoaikaan on eduksi. Näin saatiin määritettyä pienempiä näytepitoisuuksia mitä suoralla näytteenottomenetelmällä. Jos näytteenottoa pellettilämmityslaitteistolta kehitettäisiin, voisi haihtuvien hiilivetyjen määrittäminen onnistua myös suoralla näytteenottomenetelmällä. Tämä taas mahdollistaisi määritykset mikro-GC:llä ja GC-FID-laitteistoilla.

LÄHTEET

1. Bioenergian käyttö. 2015. Motiva. Saatavissa: http://www.motiva.fi/toimialueet/uusiutuva_energia/bioenergia/bioenergian_kaytto. Hakupäivä 27.11.2015
2. Tehokas ja ympäristöä säästävä tulisijalämmitys. 2008. VTT. Saatavissa: www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2008/VTT-R-10553-08.pdf. Hakupäivä 27.11.2015. S. 7–8 ja 41–45.
3. Pelletit ja brikitit. 2014. Motiva. Saatavissa: http://www.motiva.fi/toimialueet/uusiutuva_energia/bioenergia/puulammitys_kiinteistoissa/pelletit_ja_brikitit. Hakupäivä 8.11.2015.
4. Pelletti. 2015. Bioenergianeuvoja. Saatavissa: <http://www.bioenergianeuvoja.fi/biopolttoaineet/pelletti/>. Hakupäivä 8.11.2015
5. Kjällstrand, Jennica – Olsson, Maria – Petersson, Görän 2003. Specific chimney emissions and biofuel characteristics of softwood pellets for residential heating in Sweden. Biomass and bioenergy, nro 24. S. 51–57. Saatavissa: http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/local_5796.pdf. Hakupäivä 8.4.2015.
6. Pellettienergia on merkittävä ympäristöteko. Bioenergia Oy. Saatavissa: <http://www.pellettienergia.fi/Ymp%C3%A4rist%C3%B6>. Hakupäivä 27.11.2015.
7. Kjällstrand, Jennica – Olsson, Maria – Petersson, Görän 2003. Specific volatile hydrocarbons in smoke from oxidative pyrolysis of softwood pellets. Journal of analytical and applied pyrolysis, nro 67. S. 135–141. Saatavissa: http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/local_5798.pdf. Hakupäivä 8.4.2015.
8. Kjällstrand, Jennica – Olsson, Maria 2006. Low emissions from wood burning in an eco-labelled residential boiler. Atmospheric Environment, nro 40. S. 1148–1158. Saatavissa: www.vtwoodsmoke.org/pdf/Olsson05.pdf. Hakupäivä 22.3.2015.

9. Barrefors, Gunnar – Petersson Göran 1995. Volatile hydrocarbons from domestic wood burning. Chemosphere, nro 30. S. 1551–1556. Saatavissa: publications.lib.chalmers.se/records/.../local_72553.pdf. Hakupäivä 25.4.2015.
10. Jaarinen, Soili - Niiranen, Jukka 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki. Edita. S. 183–193.
11. Chromedia analytical sciences. 2015. Saatavissa: <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=wlqdcDsHonOvmOIEcCvBC&sub-Nav=rwhpbjDsHonOvmOIEcCvBCyC>. Hakupäivä 21.1.2016.
12. Kaasukromatografia. Opetushallitus. Saatavissa: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html. Hakupäivä 22.6.2015.
13. Stabilwax® Columns. 2016. Restek. Saatavissa: <http://www.restek.com/catalog/view/1414>. Hakupäivä 7.1.2016.
14. Zebron Inferno. 2010. Zebron. Saatavissa: phx.phenomenex.com/lib/inferno_brochure.pdf. Hakupäivä 21.3.2015.
15. Analyysitekniikat. 2013. ALS Life Sciences. Saatavissa: <http://alsglobal.fi/als-scandinavia/analyysitekniikat>. Hakupäivä 20.6.2015.
16. Mäkelä, Joonas 2012. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) TD-GC-MSD-menetelmän validointi. Opinnäytetyö. Oulu. Oulun seudun ammattikorkeakoulu. S. 13–17.
17. Perätalo, Petri 2004. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden näytteenottomenetelmät ja analysointi TD-GC-MSD laitteistolla. Opinnäytetyö. Oulu. Oulun seudun ammattikorkeakoulu. S. 8–16.
18. Aktiivinen VOC-näytteenotto ATD-keräimeen (Tenax- tai Tenax- Carbographputkeen) 2014. Työterveyslaitos. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/fi/palvelut/turvallisempi-tyoymparisto/kemialliset-analyysit/Documents/Haihtuvat%20orgaaniset%20yhdisteet,%20aktiivinen%20n%C3%A4ytteenotto-ohje.pdf>. Hakupäivä 25.6.2015.

19. Varis, Matti 2014. Agilent 490 micro GC:n käyttöönotto. Opinnäytetyö. Oulu. Oulun ammattikorkeakoulu. S. 4–13.
20. Soini, Teemu 2012. Varian CP- 490 micro GC -laitteiston käyttöönotto polttotutkimuksessa. Opinnäytetyö. Jyväskylä. Jyväskylän ammattikorkeakoulu. S. 28.
21. Permanent gases on a COX module using an Agilent 490 micro GC. 2012. Agilent. Saatavissa: <https://www.agilent.com/cs/library/.../5990-7054EN.pdf> Hakupäivä 15.6.2015.
22. MultiJet. Arterm. Saatavissa: <http://www.arterm.fi/lammitysratkaisut/jarjestelmakomponentit/biopolttimet/multijet/>. Hakupäivä 18.11.2015.
23. Biolämmitysopas. 2015. Arterm. S 29. Saatavissa: <http://www.arterm.fi/lammitysratkaisut/jarjestelmakomponentit/biokattilat/biocomp/>. Hakupäivä 18.11.2015.
24. Pro Pellet tuoteseloste. Oulun ammattikorkeakoulu.

LIITTEET

Liite 1 Menetelmä etanolipitoisuuden määrittämiseen GC-FID:llä

Liite 2 Käyttöohje

Liite 3 Agilent Technologies. Flame ionization Detector sample

Liite 4 Savukaasut 2-menetelmä ja sen muunnokset GC-FID:llä

Liite 5 VOC-menetelmä TD-GC-MSD-laitteella

Liite 6 Agilent 490 micro GC-menetelmä

Method

<Analytical Line 1>

[Auto Sampler AOC-20i+s]

Injection Volume	: 1,0 uL	
# of Rinses with Solvent(Pre-run)		: 0
# of Rinses with Solvent(Post-run)		: 5
# of Rinses with Sample	: 2	
Plunger Speed(Suction)	: High	
Viscosity Comp. Time	: 0,2 sec	
Plunger Speed(Injection)	: High	
Syringe Insertion Speed	: High	
Injection Mode	: Normal	
Multi Injection Count	: 1	
Pumping Times	: 5 times	
Injection Port Dwell Time	: 0,0 sec	
Terminal Air Gap	: No	
Plunger Washing Speed	: High	
Washing Volume	: 8 uL	
Syringe Suction Position	: 0 mm	
Syringe Injection Position	: 0 mm	
Solvent Selection	: only A	

[Injection Port SPL1]

Injection Mode	: Split
Temperature	: 200,0 C
Carrier Gas	: He
Flow Control Mode	: Pressure
Pressure	: 100,0 kPa
Total Flow	: 50,0 mL/min
Column Flow	: 2,53 mL/min
Linear Velocity	: 60,3 cm/sec
Purge Flow	: 3,0 mL/min
Split Ratio	: -1,0
High Pressure Injection	: OFF
Carrier Gas Saver	: OFF
Splitter Hold	: OFF

[Column Oven]

Initial Temperature	: 50,0 C	
Equilibration Time	: 3,0 min	
=Column Oven Temperature Program=		
Total Program Time	: 3,00 min	
Rate(C/min)	Temperature(C)	Hold Time(min)
-----	50,0	3,00

[Column Information]

Column Name	: Stabilwax
Serial Number	:
Film Thickness	: 0,25 um
Column Length	: 15,0 m
Inner Diameter	: 0,25 mm ID
Column Max Temp	: 260 C
Installation Date	: 2014/10/30

[Detector Channel 1 FID1]

Temperature	: 250,0 C
Signal Acquire	: Yes
Sampling Rate	: 40 msec
Stop Time	: 3,00 min
Delay Time	: 0,00 min
Subtract Detector	: None
Makeup Gas	: He
Makeup Flow	: 30,0 mL/min
H2 Flow	: 40,0 mL/min
Air Flow	: 400,0 mL/min

[General]

< Ready Check Heat Unit >
 Column Oven : Yes
 SPL1 : Yes
 FID1 : Yes
 < Ready Check Detector (FTD / BID) >
 < Ready Check Baseline Drift >
 FID1 : No
 < Ready Check Injection Flow >
 SPL1 Carrier : Yes
 SPL1 Purge : Yes
 < Ready Check Add. Flow >
 < Ready Check Detector APC Flow >
 FID1 Makeup : Yes
 FID1 I12 : Yes
 FID1 Air : Yes
 External Wait : No
 Auto Flame On : Yes
 Auto Flame Off : Yes
 Reignite : No
 Auto Zero After Ready : Yes

[Peak Integration Parameters - Channel 1]

Width	: 3 sec	Slope	: 1000 uV/min
Drift	: 0 uV/min	T.DBL	: 1000 min
Min.Area/Height	: 1000 counts		

[Quantitative Parameters - Channel 1]

=Quantitative Parameters=

Quantitative Method	: External Standard	Calibration Level#	: 3
Calculated by	: Area	Through Origin	: Not through
Calibration Curve	: Linear	Unit	: %
Weight Regression	: None		

=Identification Parameters=

Window/Band	: Window	Window	: 5 %
Default Band Time	: ---	Identification Method	: Absolute
Peak Select	: All Peaks	Grouping	: None
Correction RT	: No Change		

[Compound Table - Channel 1]

ID#	Name	Type	Ret.Time	Conc.1	Conc.2	Conc.3	Unit
1	Mctanoli	Target	0,759	1,000	1,000	1,000	
2	Etanoli	Target	0,859	1,000	2,000	3,000	

[Calibration Information - Channel 1]

Data Files

Level : 1
 C:\GCsolution\Data\Liisa\300415_1.gcd
 Level : 2
 C:\GCsolution\Data\Liisa\300415_2.gcd
 Level : 3
 C:\GCsolution\Data\Liisa\300415_3.gcd

Create Date : 30.4.2015 10:13:52



Agilent Technologies



Certificate of Analysis

Flame Ionization Detector Sample

**Agilent Part
Number:**

5080-8842, 18710-60170

**Sample Lot
Number:**

CD-1346

Concentrations:

n-Tetradecane	0.218 g/L ($\pm 0.5\%$)	0.033 W/W%
n-Pentadecane	0.218 g/L ($\pm 0.5\%$)	0.033 W/W%
n-Hexadecane	0.218 g/L ($\pm 0.5\%$)	0.033 W/W%

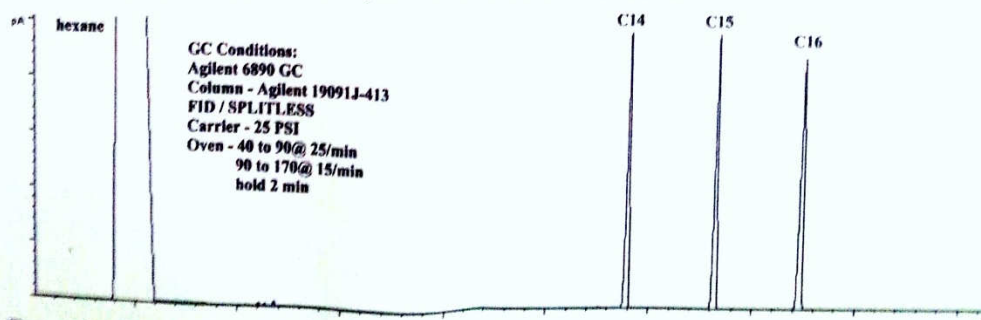
In hexane as solvent**Purities:**

n-Tetradecane	99%
n-Pentadecane	97+%
n-Hexadecane	97+%
Hexane	99%

This standard has been produced gravimetrically and volumetrically using ISO9001 quality procedures. Balances used are calibrated regularly and meet the requirements of ISO 17025 augmented by ANSI/NCSL Z540-1-1994. Gas chromatography was used to verify the standard concentration.

Typical Analytical Spectrum or Chromatogram

GC Chromatogram – n-tetradecane, n-pentadecane and n-hexadecane in hexane

**Date of release: 18 May, 2007****Date of expiration: 30 June, 2009**

Edward Fitzgerald- PHD
Edward Fitzgerald
QAQC Manager
Ultra Scientific, Inc

	Versio 1	Versio 2	Versio 3	Versio 4	Versio 5	Versio 5
Injection Port SPL1						
Injection Mode	Splitless	Split	splitless	Split	split	split
Temperature	220,0 C					
Carrier Gas	He					
Flow Control Mode	Pressure				velocity	
Pressure	100,0 kPa					
Total Flow	24,1 ml/min					
Column Flow	1,92 ml/min					
Linear Velocity	36,8 cm/sec					
Purge Flow	3,0 ml/min					
Split Ratio	10			5		
High Pressure Injection	off					
Carrier Gas Saver	off					
Splitter Hold	off					
Column Oven						
Initial Temperature	30,0 C					
Equilibration Time	3,0 min					
Column Oven Temperature Program						
Total Program Time	15,80	16,80				
Rate 1 (C/min)	-					
Temperature1 (C)	30,0					
Hold Time 1 (min)	4,00	3,00				
Rate 2 (C/min)	25,0					
Temperature 2 (C)	250,0					
Hold Time 2 (min)	5,00					
Column Information						
Column name	ZB-1HT In-ferno					
Serial Number	304858					
Film Thickness	25,00 µm					
Column Length	30,0 m					
Inner Diameter	0,32 mm ID					
Column Max Temp	400 C					
Installation Date	2015/05/11					
Detector Channel1 FID1						
Temperature	270,0 C					
Signal Acquire	yes					
Sampling Rate	40 msec					

Stop Time	16,80 min					
Delay Time	0,00 min					
Subtract Detector	None					
Makeup Gas	He					
Makeup Flow	30 ml/min					
H ₂ Flow	40 ml/min					
Air Flow	400,0 ml/min					
General						
Ready Check Heat Unit						
Column Oven	yes					
SPL1	yes					
FID1	yes					
<Ready Check Detector (FTD/BID)>						
<Ready Check Baseline Drift>						
FID1	no					
<Ready Check Injection Flow>						
SPL1 Carrier	yes					
SPL1 Purge	yes					
<Ready Check Add. Flow>						
<Ready Check Detector APC Flow>						
FID1 Makeup	yes					
FID1 H ₂	yes					
FID1 Air	yes					
External Wait	no					
Auto Flame On	yes					
Auto Flame Off	yes					
Reignite	no					
Auto Zero After Ready	yes					

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: TD GC-MSD

C:\WSP\WSPVOC.M
Mon Jan 11 13:26:30 2016

Control Information

Sample Inlet : GC
Injection Source : External Device
Mass Spectrometer : Enabled

No Sample Prep method has been assigned to this method.

=====

6890 GC METHOD

=====

OVEN

Initial temp: 50 'C (On) Maximum temp: 325 'C
Initial time: 2.00 min Equilibration time: 0.50 min
Ramps:
Rate Final temp Final time
1 10.00 300 0.00
2 0.0(Off)
Post temp: 300 'C
Post time: 5.00 min
Run time: 27.00 min

FRONT INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Split
Initial temp: 50 'C (Off)
Pressure: 13.50 psi (Off)
Total flow: 45.0 mL/min
Gas saver: Off
Gas type: Helium

BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Splitless
Initial temp: 0 'C (Off)
Pressure: 13.49 psi (On)
Purge flow: 5.0 mL/min
Purge time: 999.99 min
Total flow: 9.1 mL/min
Gas saver: On
Saver flow: 20.0 mL/min
Saver time: 2.00 min
Gas type: Helium

COLUMN 1

Capillary Column
Model Number: J&W 122-5562
DB-5ms
Max temperature: 325 'C
Nominal length: 60.0 m
Nominal diameter: 250.00 um
Nominal film thickness: 0.25 um
Mode: constant flow
Initial flow: 0.8 mL/min
Nominal init pressure: 13.50 psi
Average velocity: 23 cm/sec
Inlet: Back Inlet
Outlet: MSD
Outlet pressure: vacuum

COLUMN 2

(not installed)

FRONT DETECTOR (NO DET)

BACK DETECTOR (NO DET)

SIGNAL 1

Data rate: 20 Hz
Type: test plot
Save Data: Off
Zero: 0.0 (Off)
Range: 0
Fast Peaks: Off
Attenuation: 0

SIGNAL 2

Data rate: 20 Hz
Type: test plot
Save Data: Off
Zero: 0.0 (Off)
Range: 0
Fast Peaks: Off
Attenuation: 0

COLUMN COMP 1
(No Detectors Installed)

COLUMN COMP 2
(No Detectors Installed)

THERMAL AUX 2

Use: MSD Transfer Line Heater

Description:

Initial temp: 280 °C (On)

Initial time: 0.00 min

Rate Final temp Final time

1 0.0(Off)

POST RUN

Post Time: 5.00 min

Oven Temperature: 300 °C

Column 1 Flow: 0.8 mL/min

TIME TABLE

Time Specifier

Parameter & Setpoint

GC Injector

Front Injector:

No parameters specified

Back Injector:

No parameters specified

Column 1 Inventory Number : td_col

Column 2 Inventory Number :

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

Tune File : atune.u
Acquisition Mode : Scan

MS Information

Solvent Delay : 0.00 min

EMV Mode : Relative

Relative Voltage : 0

Resulting EM Voltage : 2188

[Scan Parameters]

Low Mass : 35.0

High Mass : 550.0

Threshold : 150

Sample # : 2 A/D Samples 4

Plot 2 low mass : 50.0

Plot 2 high mass : 550.0

[MSZones]

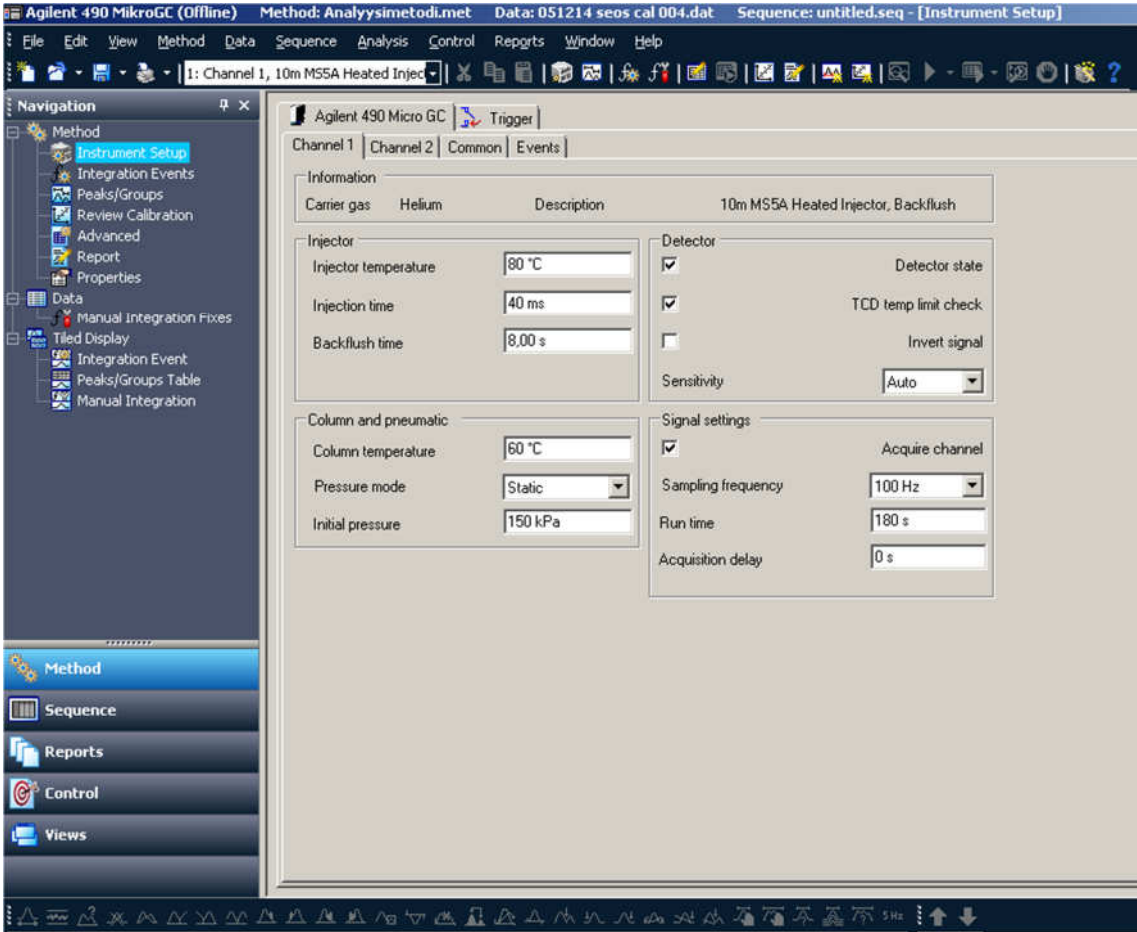
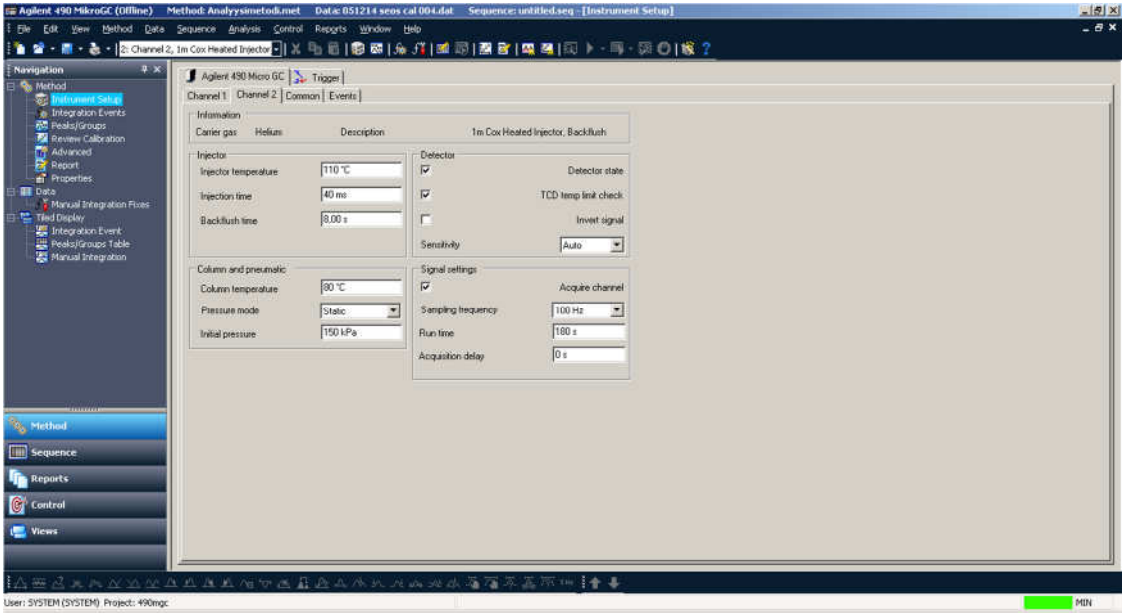
MS Source : 230 C maximum 250 C

MS Quad : 150 C maximum 200 C

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

WSPVOC.M Mon Jan 11 13:26:29 2016

Page: 3



Agilent 490 MikroGC (Offline) Method: Analyysimetodi.met Data: 051214 seos cal 004.dat Sequence: untitled.seq - [Integration Events -- Channel 1]

File Edit View Method Data Sequence Analysis Control Reports Window Help

Channel 2, 1m Cox Heated Injector

Navigation

- Method
 - Instrument Setup
 - Integration Events
 - Peaks/Groups
 - Review Calibration
 - Advanced
 - Report
 - Properties
- Data
 - Manual Integration Fixes
- Tiled Display
 - Integration Event
 - Peaks/Groups Table
 - Manual Integration

Method

Sequence

Reports

Control

Views

#	Event	Start Time	Stop Time	Value
1	Width	0.000	1.800	0.02
2	Threshold	0.000	0.000	5000
3	Integration Off	0.000	0.200	0
4	Minimum Area	0.000	0.000	100000
5	Width	1.800	0.000	0.05

User: SYSTEM (SYSTEM) Project: 490deg

Agilent 490 MikroGC (Offline) Method: Analyysimetodi.met Data: 051214 seos cal 004.dat Sequence: untitled.seq - [Integration Events -- Channel 1]

File Edit View Method Data Sequence Analysis Control Reports Window Help

Channel 1, 10m MSSA Heated Injector

Navigation

- Method
 - Instrument Setup
 - Integration Events
 - Peaks/Groups
 - Review Calibration
 - Advanced
 - Report
 - Properties
- Data
 - Manual Integration Fixes
- Tiled Display
 - Integration Event
 - Peaks/Groups Table
 - Manual Integration

Method

Sequence

Reports

Control

Views

#	Event	Start Time	Stop Time	Value
1	Width	0.000	0.000	0.01
2	Threshold	0.000	0.000	5000
3	Integration Off	0.000	0.300	0
4	Minimum Area	0.000	0.000	100000

Agilent 490 MikroGC (Offline) Method: Analyysimetodi.met Data: 051214 seos cal 004.dat Sequence: untitled.seq - [Instrument Setup]

File Edit View Method Data Sequence Analysis Control Reports Window Help

Channel 2, 1m Cox Heated Injector

Navigation

- Method
 - Instrument Setup
 - Integration Events
 - Peaks/Groups
 - Review Calibration
 - Advanced
 - Report
 - Properties
- Data
 - Manual Integration Fixes
- Tiled Display
 - Integration Event
 - Peaks/Groups Table
 - Manual Integration

Method

Sequence

Reports

Control

Views

Agilent 490 Micro GC Trigger

Channel 1 Channel 2 Common Events

Stabilizing time 5 s

Sample time 15 s

Sample line temperature 30 °C

Continuous flow Off

Flush cycles 1 cycle

Analog input	Multiplier	Offset
#1	1.0	0.0
#2	1.0	0.0
#3	1.0	0.0
#4	1.0	0.0
#5	1.0	0.0
#6	1.0	0.0

User: SYSTEM (SYSTEM) Project: 490deg