



FORDYPNINGSEMNE HØST 2008

TKP 4550 Prosess-systemteknikk

PROSJEKTTITTEL:

Gasskromatografi analyser på Kaibel kolonne

av

Knut-Arne Rademacher Munkebye

Veileder(e) for oppgaven:
Prof. Sigurd Skogestad
Dr.ing Jens P. Strandberg

Innlevert dato:18.12.2008

INNHOOLD:

1. Innledning	
2. Instrumentering	2
2.1 Generelt om instrument	2
2.2 Injektor	5
2.3 Ovn	6
2.4 kolonne	7
2.5 detektor	8
2.6 Responsfaktor	13
2.7 Software/hardware	14
2.7.1 løsning av software/hardware problemer	15
3. Innledende forsøk	16
3.1 Regulering av volumstrøm for gass	17
3.2 Temperaturregulering/resolusjonsinnstilling	18
3.3 Fortynning av prøver/ testing av load	21
3.4 Forberedende forsøk; kjøring av standarder	25
4. Analyser fra Kaibel kolonnen	35
4.1.1 Prøver fra føden	35
4.2 Prøver fra propanoltrinn S2	38
4.3 Prøve tatt fra etanoltrinn S1	42
5.Diskusjon	43
6.Konklusjon	47
7. Appendiks	48
7.1 Utveiling av prøver og standarder	51
7.2 Prosedyre for klargjøring av prøver og standarder før analyse	52
7.3 Beregning av innhold i prøver og standarder	53
7.4 Prosedyre for tenning av gasskromatograf	54
7.5 Kjøring av prøver og standarder på gasskromatograf	55
7.6 Analyse av kromatogrammene	58
7.7 Analyse av data	60
7.8 Beregningsprogram for arealer	61
7.9 Standarder	64
7.9.1 Verdier avlest fra kjørte standarder	64
7.9.2 Beregnede masseprosent, arealer og responsfaktorer for standarder	66
7.9.3 Verdier avlest fra kjørte prøver fra kaibel kolonne	75
7.9.4 Beregnede arealer for prøver kjørt i Kaibel kolonne	76
7.10 Tilbud om ny gasskromatograf	78
7.10.1 Tilbud om gasskromatograf fra Holger Norge AS	79
7.10.2 Tilbud om ny gasskromatograf fra Matriks AS	82
7.11. Litteratur/kildeliste	85

1.: Innledning

Dette prosjektet er gjennomført som prosjektdelen i emnemodulen ”prosess systemteknikk” TKP 4550, ved institutt for kjemisk prosessteknologi ved NTNU, 2006-2008. Prosjektet er ment som en forstudie for å avgjøre om instrumentet, som er en gasskromatograf, brukt i prosjektet, kan settes i en slik stand at det kan brukes i analyser på en Kaibel-destillasjonskolonne. Hensikten med kolonnen er å separere de fire alkoholene metanol, etanol, propanol, og butanol. Ved analyse av sammensetningen på forskjellige steder i kolonnen, skal en bruke disse analysedataene til å regulere kolonnens drift. Det skal avgjøres om eksisterende utstyr, i sin nåværende tilstand kan brukes, eller om det må gå til anskaffelse av et nytt instrument. Veiledere for prosjektet er professor Sigurd Skogestad, samt Dr.ing student Jens Petter Strandberg.

2.:Instrumentering

2.1 Generelt om instrument

Til prosjektet er det brukt en gasskromatografen av typen Chrompack CP 9000. Denne er levert NTNU 1993, og har vært brukt av andre ved NTNU før. Den har stått på lageret til IKP, og ble hentet opp på kjemihall C. Før instrumentet ble tatt i bruk, ble det montert opp gassledninger fra gassflaskene og inn til avlukket, på laben der gasskromatografen står. Det ble montert opp gassledninger for henholdsvis bæregass (carriergas, nitrogen) luft, og hydrogen.

Før selve instrumentet ble startet, ble det foretatt en lekkasjekontroll på alle gassledninger til og inne i instrumentet, og ingen lekkasjer ble funnet. Instrumentet ble startet i henhold til manual. Gassgjennomstrømning ble til å begynne med regulert etter innstillinger brukt av Witgens [1], som brukte instrumentet sist. Luft og hydrogen ble justert etter at bæregassen var justert til ønsket volumstrøm, da bæregassen ikke kan skrus av uten at instrumentet stopper. En må merke seg at dette er et følsomt instrument, og de i manualen angitte trykkene, inn på instrumentet, ikke må overstiges. (appendiks, figur A3). Til å justere volumstrøm, ble det brukt en sylindrisk volumstrømsmåler med såpevann, som ved hjelp av en innebygget klokke i instrumentet gir volumstrøm, direkte i [ml/min]. Justeringen gjøres kun når en eller flere av gassflaskene har gått tomme, og er blitt byttet ut med fulle flasker. Innstillingen av volumstrømmene må gjøres nøyaktig, og er tidkrevende, da en hele tiden må justere på gassventilene på instrumentet. (Se appendiks, figur A1, samt kap 3.1 "innstilling av gasstrøm"). Dette gjøres i henhold til manualen. Det må bemerkes at å stille inn disse volumstrømmene er et meget tidkrevende arbeide, da en justerer for maksimal åpning av ventilen, slik at volumstrømsverdier tilsvarer maksimal åpning på ventilen. Dette gjøres ved å vri på innstillings skruen på ventilen med medfølgende skrujern, og deretter måle volumstrøm ved hjelp av målesylindren (appendiks figur A4), og automatisk tidtaker, og innstilt målevolum på gasskromatograf. Det må programmeres inn på instrumentet, hvor stort volum en måler ved, ellers vil verdien for volumstrøm bli feil. Temperaturen stilles inn i temperaturområdet hvor analysen foregår. Her er det brukt middelvei på temperaturen i ovnen, under innstillingen av volumstrøm. Kravene til andre gasser enn bæregassen, er uavhengig av kolonnetype, men avhengig av detektortype. Det er brukt utgangsverdier fra instrumentets manual, hvor detektor, kolonnetype, lengde og diameter for kolonnen er angitt. Disse brukes som utgangsverdier, og endres, om kromatogrammets topper flyter sammen. Verdiene måtte ofte justeres flere ganger, da toppene ofte hadde hale/tailing, eller fløt sammen. For å få gode kromatogrammer, som er lett avleselige, må det reguleres veldig nøyaktig med hensyn på volumstrøm, og temperaturinnstillinger, gjerne i veldig små skritt. Slik justering tar lang tid.

Når gassene er innstilt legges nødvendige parametre inn på instrumentet som; kolonne temperatur, temperatur på injektor, detektortemperatur, kolonnens lengde og diameter. (Se for øvrig kap. 3, innledende forsøk.) Parametre, som de nevnt, stilles inn en gang, for at hver prøve som analyseres, skal analyseres under samme forhold eller innstilling på instrumentet.

Det er viktig at detektor ikke tennes ved for lav temperatur. Detektoren har et operasjonsområde fra 120 °C til 400 °C. Under 120 °C kan det oppstå kondensering i detektorhuset, og risikoen er at detektoren kan kortslutte. Beskrivelse av detektoren er gitt i

kap 2.5. Detektoren er laget slik at når flammen brenner, vil det alltid være en ionasjonsstrøm mellom detektorelektrodene. Dette er også en indikator på at flammen i detektoren er tent. Statusdisplayet (fig A4) på instrumentet vil vise en strøm på mellom 5 og 50 pA om flammen er tent. Vann blir for øvrig ikke detektert av elektroden.

For å tenne detektoren kreves det litt tid, da maksimal gassgjennomstrømning under tenningsprosedyre, gjør at flammen ikke tennes. Man justerer da volumstrømmen ned med ventilskruene og tenner detektoren med lav volumstrøm verdi, med den innebygde tenneren. Når detektoren er tent, justeres volumstrømmen på gassene opp igjen, og dette må gjøres veldig fort, slik at bæregassen ikke kveler flammen. Dette er støkiometrisk betinget. Bæregassen kan ikke justeres helt ned under tenning, da instrumentet da vil stoppe.

Før tenning av instrumentet, må andre nødvendige parametre stilles inn/velges; Hvilken kanal en skal velge for målesignaler er en parameter. Det finnes to detektorkanaler en til FID- detektoren, og en til CNC-detektoren. På aktuelt instrument er det bare montert en detektor, men kanalen må allikevel settes manuelt.

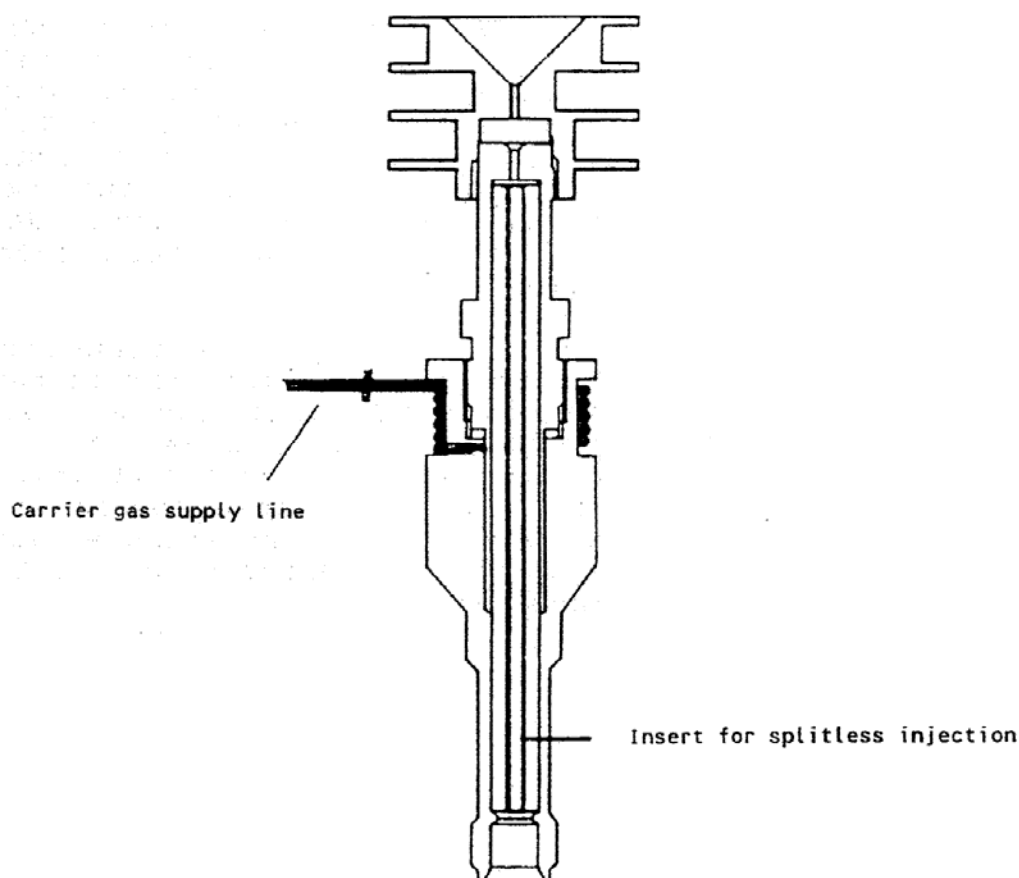
Baselinjen, eller baselinjesignal er en viktig parameter å stille inn, da arealberegningen til toppene på et kromatogram, må måles fra samme linje; baselinjen. Signalet kan settes til en bestemt verdi på instrumentet, men det ble ikke gjort. Dette fordi baselinjen aldri var en bestemt verdi, men fluktuerte omkring 0,0161 pA (se appendiks 7.8 beregningsprogram for arealer, "baseline correction"). Det vil være en forskjell på å stille inn en verdi på baselinjen på instrumentet, og å legge den inn som en korreksjon i beregningsprogrammet. Legges en verdi for baselinje på instrumentet inn, vil en ikke se hvordan målt baselinje ser ut på kromatogrammet. En vil kun se verdier/kurve over den satte linjen. Da kan viktig informasjon om toppenes start og slutt gå tapt. Fluktuasjonen på baselinjen antas å være signalstøy. Derfor ble det av den grunn, i beregningsprogrammet for arealene i Matlab, lagt inn en helt spesifikk verdi på denne linjen, slik at alle arealene ble beregnet med denne verdien som grunnlag. En må imidlertid passe på å registrere/ta opp baselinjesignalet før en starter analysen. Denne målte/registrerte baselinje verdien, er basisen for den gitte verdien i Matlab. Om denne parameteren på instrumentet ikke settes på, og dermed registreres, vil en få kun et kromatogram med topper, som en verken ser hvor slutter eller starter, da baselinjen mangler.

Analysetiden for prøver og standarder varierte fra 7-9 min. derfor ble analysetiden satt til 10 min. Med analysetid menes tiden det tar fra prøven injiseres, til alle forbindelser i prøven er detektert som topper, her som regel 5 topper. Analysetiden er sterkt koblet til temperaturprofilen man velger å bruke. Først forstøves/flashes prøven i injektorkammeret, deretter setter man "initial time", det vil si at man lar det gå litt tid, slik at gassblandingen i injektorkammeret blir uniform. Deretter går prøven inn i kolonnen hvor den rekonsentreres grunnet lavere starttemperatur i ovn/kolonne, enn i injektorkammeret. Den forprogrammerte temperaturprofilen i ovnen starter etter at initialtiden er ferdig. Når alle disse parametrene er stilt inn kan en begynne å kjøre en analyse.

2.2 Injektor

På dette instrumentet har vi en ”split-less injektor”, som innebærer at prøven som injiseres, fordampes i injeksjonskammeret, før prøven dras videre av bæregassen inn i kolonnen. For å få prøven over i gassform, må injektortemperaturen settes godt over kokepunktet til minst flyktige komponent, som her er pentanol (se tabell 4)

Overføringen av den fordampede prøven inn i kolonnen er avhengig av bæregass volumstrøm i ml/min, og volumet på prøven. Hvis ikke prøven blir rekonsentrert før den går inn i kolonnen, kan man få bredere topper enn ønsket, og separasjonseffektiviteten på kolonnen vil synke, og resultatene kan bli feil. Av samme grunn kan det oppstå overlapping av topper, og det kan bli vanskelig å få beregnet et nøyaktig areal på toppene. Med feil resultater menes her for store arealer på toppene, som gir oss for høye konsentrasjoner. Mengdeforholdene stoffene imellom, er en annen sak. For å forhindre overlapping, må prøven refokuseres. Dette gjøres ved å sette initialtemperaturen på ovnen lavere enn kokepunktet på løsemiddelet (vann) eller mest flyktige komponent (metanol). Initialtemperaturen brukt i dette prosjektet har alltid vært satt lavere enn flyktigste komponent (metanol). Temperaturen har vært satt til 45 °C. Initialtiden er en verdi som legges inn på instrumentet som en del av GC-syklusen. Injeksjonskammeret blir automatisk tømt, etter at en starter selve analysen. Dette for å unngå forurensninger fra aktuell prøve i neste analyse.

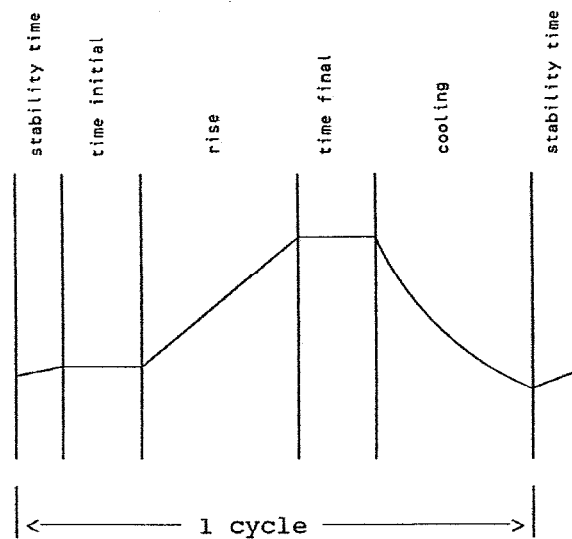


Figur 2.2: injektor

2.3 ovn

Som nevnt ovenfor stilles verdier inn på instrumentet, for en ønsket temperaturprofil for analysene på instrumentet. Denne tid/temperatursyklusen utgjør en GC-syklus. (se figur 2) Først settes initialtiden, som brukes til å refokusere prøven. Deretter skrives ønsket temperaturstigning/temperaturgradient ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), og til sist "time final", som er slutt tiden og samtidig slutt temperaturen på analysen. Temperaturen ved "Time final" skal være over kokepunktet til minst flyktige komponent, som er kokepunktet til pentanol (138°C). Innstillingen av tiden prøver man seg frem med, slik at en oppnår høy nok temperatur. Tiden blir regnet ut ved hjelp av temperaturen en starter med, og temperaturgradienten, der selve temperaturgradienten ofte må stilles inn flere ganger, for å oppnå ønsket separasjon av stoffene i kolonnen inne i ovnen. Til slutt legges nedkjølingstiden inn på instrumentet, slik at ovn/kolonne får kjølt seg ned til starttemperaturen igjen. Selve tidsintervallet kan en ikke programmere inn, kolonnen kjøles ned, og instrumentet registrerer når temperaturen er lav nok (ca 45°C). Til sist legges stabiliseringstiden inn, slik at kolonnen/ovnen har stabilisert seg på initialtemperaturen. Når ovnen/kolonnen har holdt stabil temperatur i angitt stabiliseringstid, vises "ready" i displayet, og en kan injisere en ny prøve.

Det må bemerkes at en slik syklus, inkludert utmåling og injisering av prøver tar ca 20-30 min. Det er forøvrig kjørt over 330 analyser gjennom hele prosjektet.



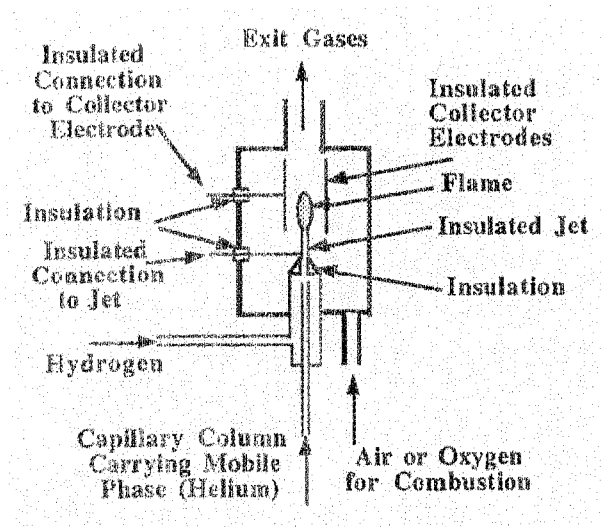
Figur 2.3: GC-syklus

2.4 kolonne

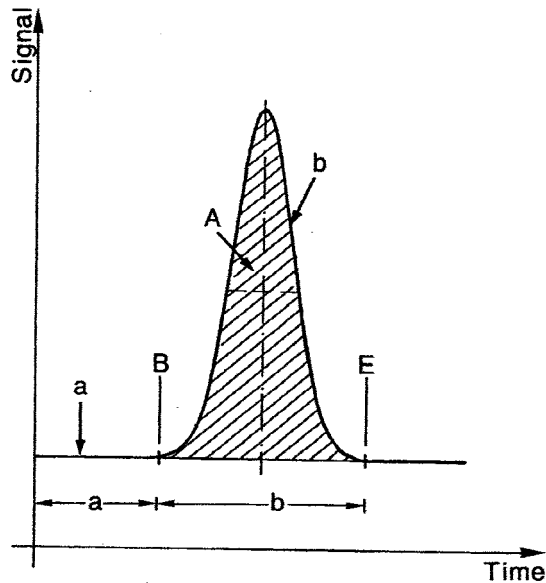
I denne gasskromatografen bruker man en pakket kappilærkolonne, d.v.s. at en har en tynn glasskolonne ($\varnothing = 0,53$ mm) som er pakket med et fast stoff på innsiden. Dette faste stoffet er den stasjonære fasen. Kolonnen brukt er en kolonne spesifikt utviklet for de enkleste alkoholene. Det er en høypolar kolonne, som ofte brukes på relativt polare forbindelser som de enkle alkoholene brukt her. Allikevel er det ikke bare er polariteten som avgjør retensjonstiden i kolonnen, men også dispersjonen. I denne kolonnen vil det minst flyktige stoffet ha kortest retensjonstid, ergo kommer metanol ut først. Dette er også det mest polare stoffet. (Mindre ladningsspredning ved resonans, grunnet færre karbon-atomer til å spre ladning over) Massetransporten til prøvekomponentene skjer bare i den mobile fasen (bæregass), og oppholdstiden til et stoff i en kolonne med en gitt lengde vil være kort, hvis stoffet er mest i mobilfasen under separasjonen. Kvaliteten på et kromatografisk separasjon, som karakteriseres ved resolusjonen, er bare høy, dersom stoffene/komponentene oppholder seg lengst i/på den stasjonære fasen (pakkingen), d.v.s. for en viss tid av oppholdstiden i kolonnen. For å få en god separasjon med høy resolusjon, er det viktig at de forskjellige stoffene undergår forskjellige/selektive svakere eller sterkere intermolekylære interaksjoner med den stasjonære fasen. [3]

2.5 detektor

Detektoren på instrumentet er en standard FID-detektor (figur 3). Som navnet sier er det en **flamme ionasjons detektor**. Denne typen detektor er den mest brukte innen gasskromatografi, og er veldig sensitiv på organiske forbindelser. En slik detektor virker på den måten at prøven, som er separert i kolonnen, blir brent i en hydrogenflamme. I flammen blir prøven delvis ionisert. Graden av ionisering avhenger av hva slags stoff/forbindelse som er i prøven. En spenning på 200 V blir lagt på polariserings elektroden. Dette gir en potensialforskjell mellom polariserings elektroden, og samle elektroden. Elektronene og de positive ionene blir dratt mot motsatte poler, og en strøm vil gå til elektrometer sensoren via den beskyttede kabelen på kollektoren. Denne strømmen måles, og signalene gjøres om til kromatogrammer av softwaren i PC'en. [3] Får en uønskede, eller uforklarlige topper, kan det indikere forurensninger i detektoren. Da det sto et identisk instrument på lageret til IKP, ble det spurt om tillatelse til å ta deler fra dette og bruke på instrumentet på laben. Dette ble også gjort, da detektoren ble byttet, fordi det ble antatt at den som sto i ikke virket, da den ikke ville tenne. Etter mye prøving og feiling, og instruksjon i hvordan den tennes, viste det seg at den originale detektoren fungerte allikevel, men det ble ikke byttet tilbake. Dette kan gi feil, da det ikke står noe i manualen om detektor må omkalibreres, om den settes inn i et annet instrument. Feilen vil i dette tilfellet være den samme i alle analyser, da alle analyser kjøres på en og samme detektor. Derfor er det antatt at denne mulige feilen er systematisk, og den er derfor neglisjert.



Figur 2.5: FID [3]



Kromatogram:

Figur 2.6: kromatografittopp under elutering av en separert forbindelse

a) Baselinje, kun bæregass, b) elutering av komponent. Signalet y , er proporsjonalt med detektert mengde ved bruk av en FID detektor.[2]

Når stoffene er separert i kolonnen, går de inn i detektoren, der signalet først øker, og så går ned til baselinjen igjen, når eluteringen av de enkelte stoffene er ferdig. Baselinjen er den ionestrømmen som måles på detektoren når kun bæregassen går igjennom kolonnen/detektoren.

Signalet som først øker, og så synker, kommer frem som topper på kromatogrammet. Ved toppens maksimum, har man nådd maks konsentrasjon av det spesifikke stoffet. Hele toppen til det enkelte stoffet, kan kun brukes om det ikke overlapper med topper fra de andre komponentene i blandingen. Er ikke stoffene separert ordentlig, og toppene overlapper, må man justere parametre som volumstrøm på bæregass, og temperaturprofil i kolonnen. Disse parametrene må justeres frem til man oppnår fullstendig adskilte topper, og dermed fullstendig adskilte stoffer.

Av figur 2.6 ser en at arealet A av området under kurven kan beregnes ved

$$A_i = \int_B^E y_i dt \quad (\text{formel 1}) [2]$$

Der B, er starten på toppen, og E er slutten på toppen.
Fra dette arealet kan man finne mengden komponent i prøven ved:

$$m_i = R_i \int_B^E y_i dt \quad (\text{formel 2}) [2]$$

Der R_i er responsfaktoren. Responsfaktoren, er en proporsjonalitet, som beskriver forholdet mellom elutert mengde stoff i, og arealet på toppen.

For å bestemme forholdet mellom kjemisk struktur og deteksjons *respons*, kan man også standardisere responsfaktorer til en mol av stoffet, aller helst med en *intern standard*. Hvis mengden skal bestemmes ved intern normalisering, må responsfaktorene til alle stoffer i prøven være kjent, eller bestemmes ved kalibrering .

Normalt sett er det for tidkrevende å bestemme alle responsfaktorer for kvantifisering/massebestemmelse i et kromatogram.

En kan finne slike responsfaktorer i litteraturen, om stoffene som skal bestemmes ofte brukes kommersielt. Det er da viktig å merke seg i hvilke oppløsninger disse stoffene da er brukt, da responsfaktoren endrer seg for hvert enkelt stoff, alt etter hva stoffet løses opp i, eller blandes med. I noen tilfeller kan en bruke spesielle empiriske regler for responsoppførsel for TCD og FID elektroder, noe som faller utenfor dette prosjektets omfang.

Skal en bestemme kvantitativt, flere komponenter i en blanding, bør en imidlertid bruke intern standard metoden. I denne metoden tilsetter man en standard/stoff til prøven, i **kjent konsentrasjon**. De relative topparealene til standardstoffet og stoffene som skal bestemmes, blir beregnet. Brukes deretter uavhengig bestemte responsfaktorer, kan man beregne forholdet mellom mengde standard, og stoffet som skal bestemmes. Da konsentrasjonen/mengden standard er kjent fra før, kan til slutt konsentrasjonen av det ukjente stoffet i prøven beregnes.

Det er bare med detektorer med en stor grad av linearitet, at signalene, og dermed toppene generert under elusjonen, er proporsjonale med separerte stoffer, over et relativt bredt spekter av stoffkonsentrasjoner. Den totale mengden av et elutert stoff blir normalt bestemt via arealet av toppen over tiden for eluteringen, etter formelen over. For kvantitative målinger er toppenes form usignifikant, forutsatt at toppene ikke overlapper p.g.a dårlig resolusjon, ekstrem lang *leading* (flat start på topp) eller *tailing* (lang ende/hale på toppen)

Her kommer innstillingen av parametere som volumstrøm på gass, og temperaurprofil inn. Skal en bestemme mengder med *høyden på toppene*, kan til og med små forandringer i form av flat topp, eller ”overload” (se appendiks 7.5 og fig A5), eller uønsket adsorpsjon på kolonnepakkingen, føre til unøyaktige resultater med hensyn på mengdeforholdene i prøven.

Topp høyden påvirkes også av forandringer i toppretensjon (toppen får et etterslep, og kan bli lavere), og er ikke lenger proporsjonal med samme konsentrasjon eller volumstrøm til den eluterte komponenten. Som nevnt er toppenes høyde avhengig av retensjonen, mens arealet ikke er det. Det er derfor ønskelig å bruke areal, og stille inn instrumentet, slik at en ikke får tailing, lead eller overload. Slike justeringer er tidkrevende, da omjustering av en parameter medfører at andre parametre som oftest også må stilles inn på nytt.

En må bruke spesiell kalibrering på hver komponent av prøven, om en skal bruke toppenes høyde til kvantitativ bestemmelser. Dette må gjøres, selv om de respektive responsfaktorene basert på toppenes areal, til de forskjellige stoffene i prøven kan antas å være omtrent den samme.

For slike kvantitative målinger, er det ikke sikkert at det oppstår retensjonsforandringer, fra prøve til prøve. Årsaken til det, er den sterke avhengigheten toppbredde og topphøyde har med hensyn på retensjon. I normale analyser brukes derfor ikke topphøyden som en kvantitativt målemetode.

Proseduren kan imidlertid brukes på semikvantitative kromatogramvurderinger. I prosesskontroll GC, og i analyse av gassprøver. Gassvolumene er mye større enn prøvenes væskemengde, og kan enkelt tilpasses med høy presisjon for kalibrering av absolutt prøvevolum mot topphøyde eller toppareal.

I begge tilfeller kan den analytiske metoden bli optimalisert til ønskede stoffer, fordi mange prøver analyseres, uten å endre system/analyse/instrumentparametre. [2]

Av den grunn brukes topparealer til slike analyser. Tidligere ble det brukt integratorer til å få frem kromatogrammene. I dag brukes elektronisk signalbehandling. En kan, om en vil ha en grov tilnærming av arealet, bruke produktet av topphøyden, og bredden ved halve topphøyden som tilnærming. En klipper dette ut av kromatogrammet, og veier papiret. I dag brukes imidlertid en datamaskin, som ved hjelp av programmer, lager kromatogrammer, og beregner arealet av toppene.

I resten av oppgaven vil det derfor kun omhandle kromatogrammer generert via PC. Fordelene med PC er;

- En kan behandle store mengder rådata.

- Drifting/unøyaktige baselinjer, *kan* bli interpolert eller ekstrapolert, med passende Matematiske approksimasjoner.

- En kan tilpasse software til ønsket analyseformål, og utelate unødvendig informasjon i analysen av selve kromatogrammet

- En kan plote ut kromatogrammer, og forstørre dem, for å se mer nøyaktig på toppenes form.

Unøyaktige baselinjer kan måles før og etter analyse, og trekkes fra rådataene. Noe lignende ble gjort her, som nevnt nedenfor.

I denne oppgaven er det satt en verdi for baselinjen, basert på i hvilket spenningsområde baselinjesignalet fluktuerer. Denne verdien er satt inn som nedre startverdi på hver eneste kromatogramtopp det er blitt regnet på i denne oppgaven.

2.6 Responsfaktor

Bestemmelse av responsfaktorer basert på arealet av topper.

Omregningen av toppenes areal til konsentrasjoner, gjøres som nevnt over ved bruk av en responsfaktor f_i , som fortrinnsvis blir relatert til massen [g] av prøven. Dette kan senere regnes om til andre konsentrasjonenheter. De blir ofte bestemt og tabellarisert form relativt til standardkomponenter, som her alifatisk alkoholer. Da repeterbarheten til injeksjon av prøver kan være vanskelig på en GC, er det ikke vanlig å bruke absolutte responsfaktorer. De absolutte responsfaktorene har enheten cm^2/g , mens den relative responsfaktoren er en dimensjonsløs størrelse etter formelen:

$$f_i = \frac{A_{st} * G_i}{A_i * G_{st}} * f_{st} \text{ (formel 3) [2]}$$

Der A angir de respektive topparealene, G angir massen til komponentene, i og st angir henholdsvis prøve og standard. Denne formelen er brukt til alle beregninger på kromatogrammene i prosjektet.

(se appendiks 7.3, beregning av innhold i prøver og standarder)

En annen metode å beregne mengder i prøvene på, er å bruke relativ molar responsfaktor for stoffer med ulik struktur:

$$(\text{RMR})_i = \frac{A_i * m_{st}}{A_{st} * n_i} * (\text{RMR})_{st} \text{ (formel 4) [2]}$$

Der n_i angir antall mol og m massen. Her blir ofte responsfaktoren til intern standarden satt til 1. En har relatert responsfaktorer til CH_2 -gruppen, som har en responsfaktor på 100. Dette kan regnes om til relativ molar responsfaktor etter formelen:

$$f_i = \frac{M_i * (\text{RMR})_{st}}{M_{st} * (\text{RMR})_i} \text{ (formel 5) [2]}$$

Der M angir molar masse.

Hvis slike data skal brukes for relativ molar responsfaktor skal, og hentes fra litteraturen må en imidlertid kontrollere at samme detektortype er brukt, hvilken standard faktorene er målt mot, og om arealdataene må multipliseres eller divideres med faktoren.

I dette prosjektet brukes ikke relativ molar responsfaktor, da en ønsker responsfaktorer relatert til en stoffklasse, og dessuten relatert til massen i [g]. Av den grunn er det i dette prosjektet brukt relative responsfaktorer, fremkommet ved analyser på aktuelle standarder og prøveblandinger.

2.7 Soft ware/hardware

Gasskromatografen er levert med to softwareprogrammer. Begge kjører originalt på DOS 3.11 operativsystem. PC'en som er brukt, er en PC med en 386 MHz prosessor, og harddisken er på rundt 20 GB. Direkteminnet (RAM) er på 256 MB.

Etter at gasskromatografen var satt opp, kunne en sette seg inn i softwaren. Deretter kunne en starte gasskromatografen, for så å begynne analyser. Det ene programmet, Mosaic [6], ble prøvd, men det kom ikke noe signal fra gasskromatografen til PC. Det andre programmet [6] ble forsøkt, og ga samme resultat. Igjen ble det byttet software tilbake til Mosaic, og alle mulige innstillinger fra manualen ble prøvd. Programmet kom i gang etter nitidig feilsøking, ved hjelp av software og kromatografmanualene. Det kom signaler. Disse kom hakkete, og maskinen tok i bruk harddisk som sidevekslingsfil. Det besto et ønske fra veileder, om at maskinen skulle være på nett, for å kunne overføre analyseresultater vial mail, for å spare tid.

IT-avdelingen ble spurt om hjelp. Der ble det sagt at en PC med så gammelt operativsystem, ikke var lov til å bruke på NTNU's nett. Dette grunnet virusbeskyttelse. Det ble oppgradert først til Windows 98, deretter til Windows XP. Da ble jobbet PCen enda saktere. Grunnen til det var at PCen begynte å ta i bruk harddisken som sidevekslingsfil. Maskinen ble så oppgradert med mer direkteminne (RAM), for å finne ut om det kunne gjøre PCen raskere.

Til GC'en følger det med en signalomformer, med hardwarenøkkel. Nøkkelen settes direkte på porten til hardwarekortet til signalomformer. Dette kortet sitter i PCen, og er koblet via signalomformer/originalloggeren til gasskromatografen inn på selve gasskromatografen. Det ble forsøkt å bytte hele PCen, og sette over hardwarekortet i den nye maskinen. Hardware kortet var imidlertid av en så gammel type, at kontakttypen på hardwarekortet ikke passer på en nyere PC. Standardkontaktene på kortet er for lengst utfaset fra vanlige datamskinstandarder. Det er mulig å få overgangskontakter fra gammel til ny standard, men slike er ikke billige i innkjøp.

Alle modifikasjoner ble tilbakestillt, og original konfigurasjon på PCen ble prøvd i kombinasjon med et beskyttet modem mot NTNU nettet. Dette fungerte en tre ukers tid, inntil Mosaic stoppet igjen. Feilsøking ble prøvd, men programmet ville ikke fungere. Nå begynte det å haste med å få i gang instrumentet.

Produsent/leverandør ble kontaktet, og det ble i første omgang spurt om ny signalomformer med dertil hørende software. Dette kostet rundt 30000. samtidig ble det innhentet tilbud om ny GC, ev, en demo GC. (se appendiks 7.10.1) Dette var feil leverandør, da NTNU hadde byttet leverandør. Riktig leverandør ble kontaktet, og tilbud hentet inn. (Se appendiks 7.10.2) Begge gasskromatografene var dyre, selv om det var demo modeller der prisen var satt ned betraktelig. Det ble ikke takket ja til noen av tilbudene. Prisen på gasskromatografene var langt over dette prosjektets budsjett.

En slik stor ekstra utgift for å få utført analyser på Kaibelkolonnen, var antagelig også i overkant av hva som var forventet på budsjettet til Kaibelkolonnen.

2.7.1 løsning av software/hardware problemer

Løsningen ble å kjøpe en ny signalomformer, fra NI/National Instruments, og koble denne direkte til detektoren på gasskromatografen. Da fikk en signalene fra gasskromatografen, rett inn på PC'en. En enkel datalogger for signalstyrke i pA mot tid, ble satt opp. Softwaren til loggeren var lagt opp med programmoduler, som enkelt ble satt sammen til en fungerende datalogger. På den måten kunne man logge de analoge signalene fra gasskromatografen, som digitale signaler på PCen. Et bilde av kromatogrammene kom frem på PC skjermen, uten å bruke signalomformeren som ble levert med instrumentet. Derfor var det av den grunn heller ikke nødvendig å bruke originalsoftwaren. På den måten kunne en omgå alle kompatibilitetsproblemer mellom PC, gasskromatografen og internettforbindelsen på en enkel måte.

Med signalene fra gasskromatografen på plass, kunne innledende analysene startes. For å kunne beregne arealer, og dermed få frem responsfaktorer ble det utviklet et lite program i Matlab som integrerte opp arealet under toppene på kromatogrammet.

Det ble laget et enkelt program i Matlab, som integrerer opp arealene under kromatogrammenes topper. (Se appendiks 7.8)

Integreringsprogrammet beregner arealet på hver topp i kromatogrammet. Har en arealene, kan en beregne responsfaktorene.

$$R_{\text{prøve}} = \frac{A_{\text{s tan dard}} * m_{\text{prøve}}}{A_{\text{prøve}} * m_{\text{s tan dard}}} * R_{\text{s tan dard}} \quad (\text{formel 3, omskrevet})$$

Der R, angir responsfaktor, m massen, og A arealet.

Etter at et kromatogram er generert, noterer man seg start og sluttverdi for hver enkelt topp på kromatogrammet. Med det menes at tidskoordinaten noteres for henholdsvis begynnelse og slutt for hvert kromatogram. Dette legges så inn i Matlabprogrammet. Programmet integrerer så toppene, mellom gitte start og sluttverdier av tidskoordinaten.. På den måten får en ut arealene til hver topp. Metoden som er brukt er følgende; Ut ifra en standardløsning, der konsentrasjonene til de forskjellige alkoholene, samt internstandard pentanol er kjent, beregnes responsfaktoren for alkoholene i standarden, gitt at responsfaktoren til internstandard settes lik 1. Når en først har arealet, kan en regne ut responsfaktorene til hvert stoff, fra formel 3, basert på at responsfaktoren for internstandard er kjent, og lik 1.

Med de nå kjente responsfaktorene for de fire alkoholene fra standarden(e), samt de oppintegerte/beregnete arealene som fremkommer fra en prøve tatt fra kolonnen, blir masseinnholdet av hver alkohol i en prøve beregnet. Da prøvens totale masse, samt massen til internstandard er kjent, kan en ut i fra formel 3 beregne massen til den enkelte alkohol i en prøve.

En beregner altså arealene med Matlabprogrammet, og regner om disse til masser, ved hjelp av responsfaktorene som bestemmes ved å kjøre standardprøver, der konsentrasjonene til de 4 alkoholene varieres i forhold til hverandre, for å få en standardkurve. Dette ble gjort i de innledende forsøkene, med varierende resultat.

3 Innledende forsøk:

For å kunne bruke gasskromatografen til kvalitative analyser, er det viktig at toppene i kromatogrammet ikke flyter sammen i hverandre, samt at en ikke får overload. Det er heller ikke ønskelig med ”haler”/etterslep, såkalt tailing, på toppene.

3.1.: Regulering av volumstrøm for gass

En avgjørende faktor for resolusjonen til kromatogrammet er volumstrømmen gjennom kolonnen, den såkalte bæregassen (carriergas,CG) Denne justeres på panelet til høyre (figur A2) for panelet for henholdsvis bæregass, luft og hydrogen. Gasstrømmen til bæregassen ble justert, da toppene i kromatogrammet oppviste tailing. Med tailing, menes at en kromatogramtopp ikke går ned til baselinjen raskt, men dras ut til høyre for toppen, som et slags etterslep. (se fig 4.4, de to første toppene) Gasstrømmen gjennom kolonnen ble derfor justert ned i små skritt. Trykket som ble målt, endret seg da også tilsvarende. Det er verdt å bemerke at bæregassen må justeres før en justerer de andre gassene. Må en endre bæregassgjennomstrømningen, må alle de andre gassene justeres på nytt etterpå. Vanlig prosedyre, er å måle bæregassen først, med hydrogen, make up gass og luft stengt. Deretter justeres de andre gassene en og en, deretter måles total gassgjennomstrømning, som en kontroll. Dette gjøres fordi bæregass, som går gjennom kolonnen, også ender opp i detektoren. Da det er på detektorens utløp de tre andre gassene måles, de går nemlig ikke gjennom selve kolonnen, må volumstrømmen til bæregassen trekkes fra de avleste verdiene for de andre gassene, for å få korrekt volumstrøm på de andre gassene.

I manualen til instrumentet er det angitt anbefalte gassinnstillinger. Det er anbefalt at gasstrykket ut av gassflaskene for Hydrogen, Luft, og Nitrogen justeres til 6 bar/600kPa på reduksjonsventilene oppe på instrumentet (appendiks A3)

Gassene justeres i henhold til tabellen under; som er tatt fra instrumentmanualen.

Gass	Trykk i kPa
Nitrogen/make up	200
Luft	200
Hydrogen	150

Tabell 3.1.1: Gasstrykk inn å instrument

Etter at gassene er justert, justeres bæregassens volumstrøm etter oppgitte verdier i manualen. Volumstrømmen på bæregassen er avhengig av kolonnen en bruker. På denne gasskromatografen er det brukt en kapillærkolonne med indre diameter på 0,53 mm, og lengde 25 m. Med denne kolonnen er det anbefalt en gasshastighet på mellom 4-8 ml/min. Kravet for gasser andre enn bæregassen er uavhengig av kolonnetype, men avhengig av detektor. Det ble forsøkt flere innstillinger på bæregassen, og bestemt at en volumstrøm på 4 ml/min ikke ga nevneverdig etterslep/tailing på toppene. Når bæregassen var innstilt ble gjennomstrømningsverdier for make-up, luft og Hydrogen innstilt etter verdier anbefalt i manual.

Gass	Anbefalt volumstrøm [ml/s]	Innstilt volumstrøm [ml/s]
Bæregass	4 -8	4,0
Luft	250 (200*)	200,08**
Nitrogen/make-up	30	26**
Hydrogen	30	30,09**

Tabell 3.1.2, Volumstrømmer

* Innstilling fra [1]

** Verdiene er korrigert for bæregass. Målte verdier er 4 ml/s høyere, d.v.s. Innstilt verdi= målt verdi -4 ml/s.

Til å måle gassene ble såpeboblesylinder avbildet i appendiks A4 brukt. Gassene ble stilt inn en etter en, aktuelle måldata ser slik ut. Alle gasstrømmer ble målt, til tre like verdier ble oppnådd.

Bæregass [ml/s] (kolonnenrykk i kPa avlest)	Luft [ml/s]	Make up/Nitrogen [ml/s]	Hydrogen [ml/s]	Total gasstrøm [ml/s]
3,82(30)	231,3	26,85	16,82	253,17
3,97(32)	190,81	25,85	23,39	251,06
3,92(32)	194,03	25,55	27,08	251,06
4,02(33)	196,97	25,55	28,08	251,04
4,05(33)	200,78	25,7	29,33	254,25
4,08(33)	206,52	26,15	33,26	254,25
3,95(32,5)	198,71	26,15	22,41	254,25
3,92(32,5)	202,89	26,0	30,48	
4,16(33)	200,8	26,0	30,88	
4,13(33)	200,8	26,0	31,29	
4,02(33)	200,8		30,28	
4,02(33)			30,09	
4,02(33)			30,09	
			30,09	

Tabell 3.1.3: Innstillingsmålinger for gass.

I manualen til instrumentet er det angitt standard verdier for trykk og volumstrøm, alt etter detektor og kolonne. Verdiene for nitrogen som bæregass, samt FID-detektor, kolonnenlengde 25 m, indre diameter 0,53 mm, er brukt.

3.2 Temperaturregulering/resolusjonsjustering for å unngå tailing [2]

For å kunne beregne arealet av toppene, er en avhengig av at toppene har en markert start- og stopp. Sagt på en annen måte er en avhengig av god oppløsning, eller resolusjon. Med god resolusjon, menes at toppene ikke flyter over i hverandre som en kan se på figur 7.8.1. Flyter toppene sammen, vites det ikke hvor den ene toppen begynner, og den andre slutter. Med en moderne gasskromatograf, kan man, ekstrapolere overlappende topper ned til baselinjen. Dette kan kun gjøres, om en kjører prøver, hvor en er rimelig sikker på hva som er i prøven, og har kjørt noenlunde like prøver før. Dette gjøres via software tilhørende kromatografen. Dette er helt uaktuelt i dette prosjektet, da slik software ikke finnes, og prøvene har betydelig variasjon. Isteden må temperaturprofilen til selve GC-syklusen reguleres slik at en får adskilte topper. Dette gjør en ved å variere temperaturen i ovnen, der kolonnen er. En kan forklare dette ved resolusjonen til kolonnen. Resolusjonen eller oppløsningen av separerte stoffer, sies å være god, om toppenes gjennomsnittlige bredde, er liten, i forhold til forskjellen i retensjonsgap. [2] Høy effektivitet er nødvendig om den relative flyktigheten eller selektivitetskoeffisienten til stoffene som skal separeres er lav (se fig 3.2.1 under). Forskjellen i retensjonstiden til komponentene avhenger av vandamptrykket og aktivitetskoeffisienten av stoffene i den valgte stasjonære fasen (pakkingen i kolonnen) Retensjonsdifferansen Δt_R er også avhengig av den stasjonære fasens egenskaper, samt kolonnelengden. Med en lav kolonneeffektivitet som i a på figur 3.2.1, er toppene brede, og toppene overlapper hverandre. Ved å velge en selektiv stasjonær fase, og ved justering av temperaturprofilen til kolonnen, oppnår en større retensjonsdifferanser. Selv om det er dårlige effektivitet i b på figuren, får man fullstendig oppløsning/helt adskilte topper. På fig 3.2.1 c er retensjonsdifferansen like stor som i a, men her er også effektiviteten til kolonnen veldig høy. Har en høy effektivitet, som i c på fig 3.2.1, er det også lettere å se små topper fra forurensninger i prøven som analyseres. Da det i dette prosjektet er brukt en kolonne designet spesifikt for enkle alkoholer, er det sett bort fra selektiviteten, da den antas å være god, og temperaturprofilen er justert, for å oppnå en god resolusjon. Her må en igjen prøve og feile. Det ble kun prøvd ut to temperaturgradienter, henholdsvis temperaturstigninger på $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$ og $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Hvorav den siste ga en god resolusjon, gitt de innstilte verdiene for gassgjennomstrømning.

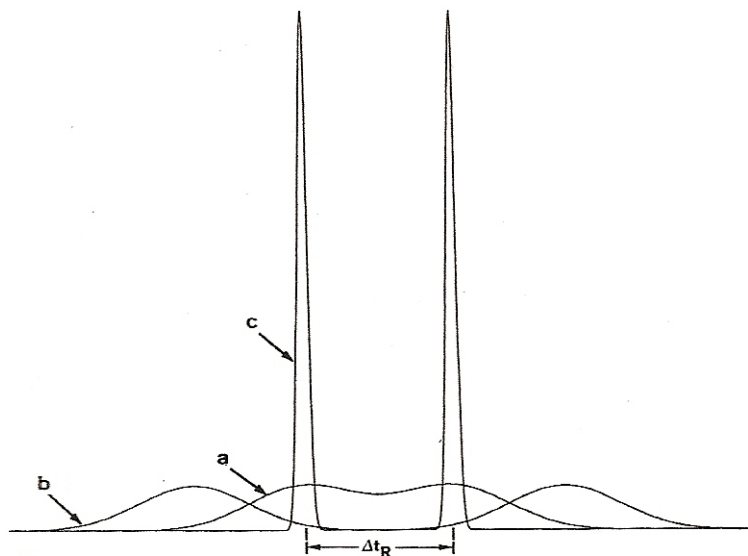


Fig. 4-2. Resolution of Two Components Separated Chromatographically with Different Efficiency and Selectivity.

- (a) Low efficiency, same selectivity as with (c);
- (b) low efficiency but higher selectivity as with (a) and (c);
- (c) high efficiency but same selectivity as with (a).

Figur 3.2.1 [2]

Et annet aspekt ved temperaturreguleringen er at en må starte med en temperatur på ovnen, som ligger under mest flyktige komponent (metanol) sitt kokepunkt, (se tabell 4) og slutte med en temperatur som ligger over kokepunktet til den minst flyktige komponenten (pentanol), mens injektortemperaturen må innstilles over kokepunkt på minst flyktige komponent, som forklart i kap 2.2

Alkohol	Kokepunkt [C]	Tetthet [g/cm ³]
Metanol	64,7	0,787
Etanol	78,3	0,785
Propanol	97,2	0,800
Butanol	117,7	0,806
Pentanol	138	0,816

Tabell 3.2; Fysikalske data for brukte alkoholer

Følgende temperatur innstillinger ga best resolusjon:

Injektortemperatur :	240 °C
Ovnstemperatur start (T _{initial})	40 °C
Temperaturgradient (T _{rise})	10 °C/min
Makstemperatur (T _{final})	150 °C
Detektortemperatur (T _{det})	250 °C

Med disse temperatur innstillingene, fremkommer en temperaturkurve omtrent som den, vist på figur 2. Innstillingene for tid på de forskjellige områdene i syklusen er angitt i appendiks 7.5. Ved de fleste prøvekjøringer, ble alle 5 alkoholer normalt detektert på kromatogrammet, etter ca 9 minutter. Da ble loggeren stoppet, og stoppknappen på kromatograf trykket inn, slik at sluttiden (time final) i GC-syklusen startet. Det ble altså sjelden kjørt en syklus, helt opp til

maksimumstemperaturen. Nok et trykk på stoppknappen på GC, medførte at nedkjøling, og stabilisering startet av seg selv. Dette ble kun gjort for å spare tid*, da en forprogrammert syklus, ifølge tidene som er satt på GC, gir en syklus på 15 minutter, i tillegg til tiden det tar å kjøle ned kolonnen til initialtemperaturen.

* I starten på prosjektet ble syklusen kjørt helt igjennom, uten tidlig stopp etter ca 9 min. Ved denne tiden var alle alkoholene detektert. Det ble ikke detektert flere enn 5 topper. Ergo var det ingen grunn til å kjøre syklusen helt igjennom. Hadde det vært flere enn 5 topper, måtte en ha antatt forurensninger i prøven. Dette forekom svært sjelden. De gangene det forekom, ble injeksjonssprøyten rensset, og samme prøve injisert og kjørt på nytt. I de fleste tilfeller var dette forurensninger i sprøyten, og ikke i prøven.

I noen analyser kunne det imidlertid hende, at intern standarden fikk for store utslag. Dette skjedde som regel på starten av en arbeidsdag. Det tilskrives, at injeksjonssprøytene etter endt arbeidsdag ble fylt med løsemiddel i form av pentanol, som jo er intern standard. Dette ble gjort da stemplene i sprøytene rustet fast om de fikk stå natten over, fylt med deler av siste prøve, eller rester av en prøve. Da løsemidlet i en prøve er vann, er dette innlysende. Første prøve for dagen ble derfor noen ganger kjørt på nytt, om utslaget på internstandard ble uvanlig høyt, etter at injeksjonssprøyten var skylt med prøven som skulle analyseres. Det ble da skylt minimum 7 ganger, som produsenten av sprøyten anbefaler. Problemet med for høyt utslag på internstandard ble da i de aller fleste tilfeller løst.

3.3.: Fortynning av prøver/testing av load på instrument

Hovedhensikten med å fortynne prøvene, er å unngå at man får det en kaller ”overload” (Høye kurver med flat topp, figur A5)

Til utveining av standarder ble det først prøvd med utgangspunktet til Witgens [1], som brukte 50 ml av hovedbestanddelen deretter 4 ml av ”forurensningene” og til slutt 0,6 ml intern standard. Dette medførte imidlertid at toppen til hovedbestanddelen av prøven nesten gikk ut av skalaen på kromatogrammet. Detektoren klarte ikke å detektere en så stor ionestrøm, og viste maks utslag et lite stykke bortover tidsaksen, til signalet detektoren registrerte kom under maksimalverdien, og kurven sank. Det ble brukt samme fortynning, men for å unngå overload, ble mengden hovedbestanddel derfor redusert til 25 ml. Se kap 7.2 ”klargjøring av prøver og standarder før analyse”.

Anbefalt mengde internstandard er mellom 1 og 2 % vektprosent [W/W].

Dette tilsvarer 0,6 ml. Senere ble dette gjort om til 1 ml, da det er lettere å pipettere ut.

Tabellene under angir to standardene, samt tilhørende kromatogrammer.

Alkohol	Utmålt mengde [ml]	Veid mengde [g] *	Masseprosent**
Metanol	50	39,276	88,203
Etanol	2	1,570	3,526
Propanol	2	1,600	3,593
Butanol	2	1,602	3,598
Pentanol	0,6	0,481	1,080
total		44,529	100

Tabell 3.3.1 metanolstandard 2

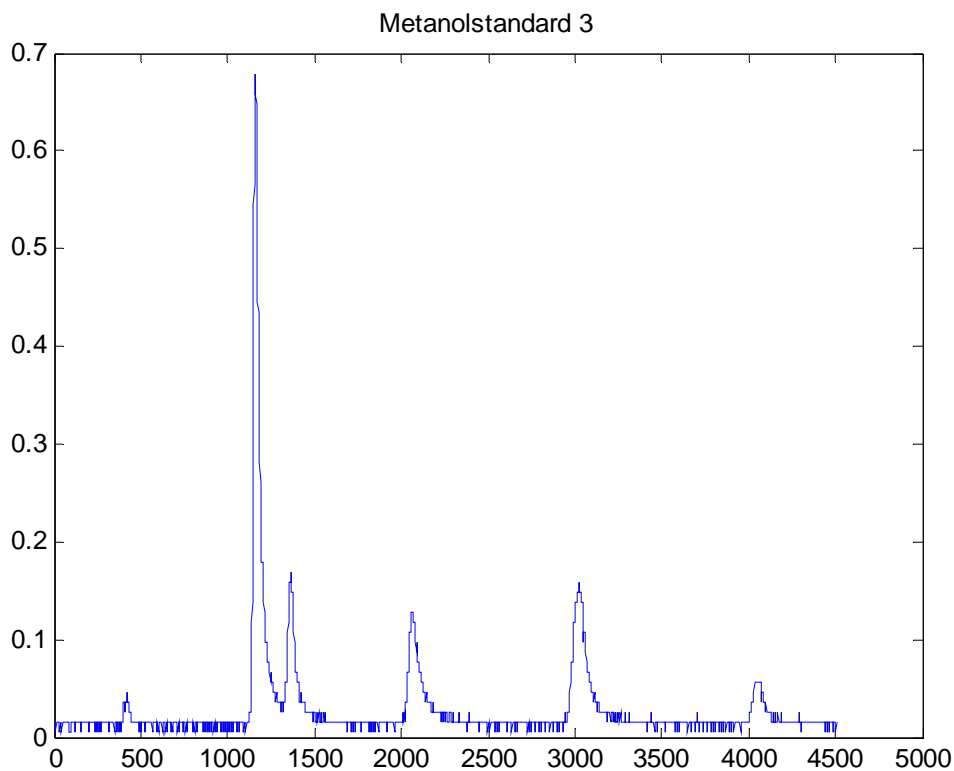
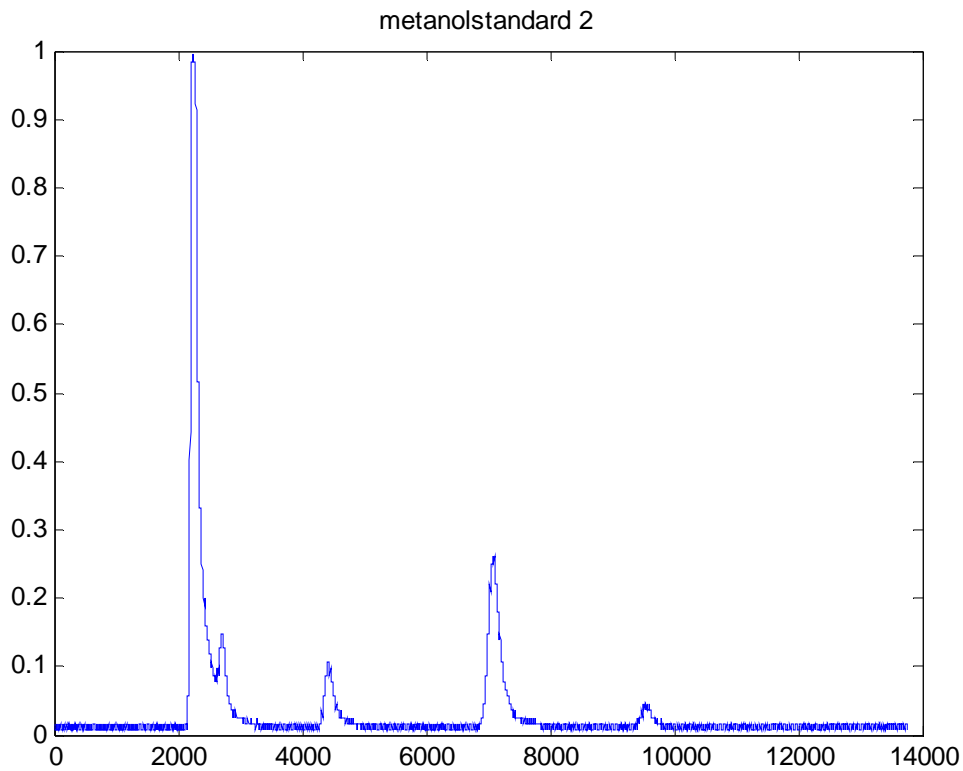
*Veiemetode: glass med lokk ble veid, deretter ble det pipettert ut mengdene angitt ovenfor. Mellom tilsetning av hvert stoff, ble vekten tarert.

$$** W / W\% = \frac{m_{\text{stoff}}}{m_{\text{total}}} * 100$$

Alkohol	Utmålt mengde [ml]	Veid mengde [g] *	Masseprosent**
Metanol	25	19,569	65,48
Etanol	4	3,155	10,51
Propanol	4	3,175	10,58
Butanol	4	3,207	10,68
Pentanol	1	0,830	2,76
Total		30,021	

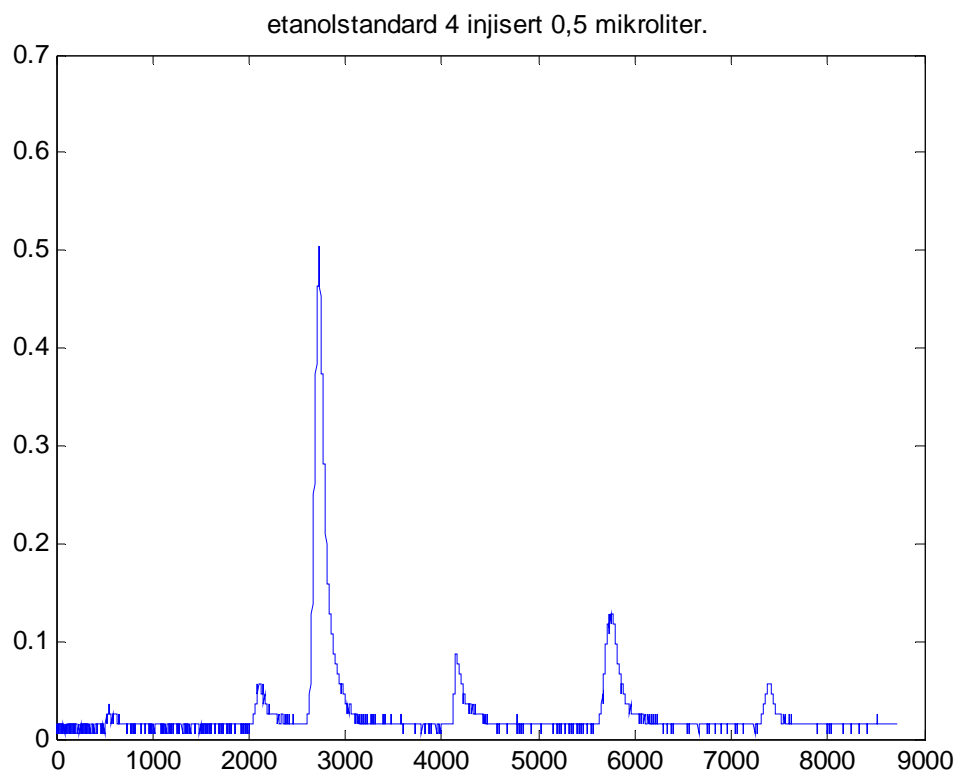
Tabell 3.3.2 metanolstandard 3

De to figurene under er begge metanolstandarder

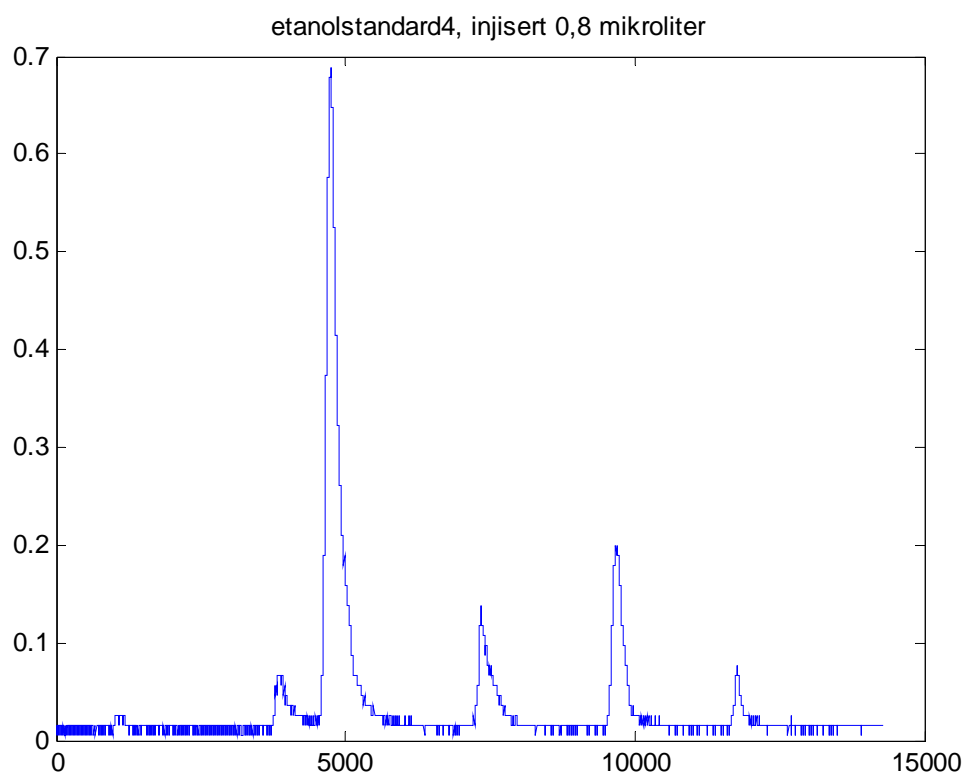


Figur 3.3.1; To forskjellige metanolstandarder, med samme fortykning, men forskjellige mengder tilsatt av hovedkomponent, og "forurensninger".

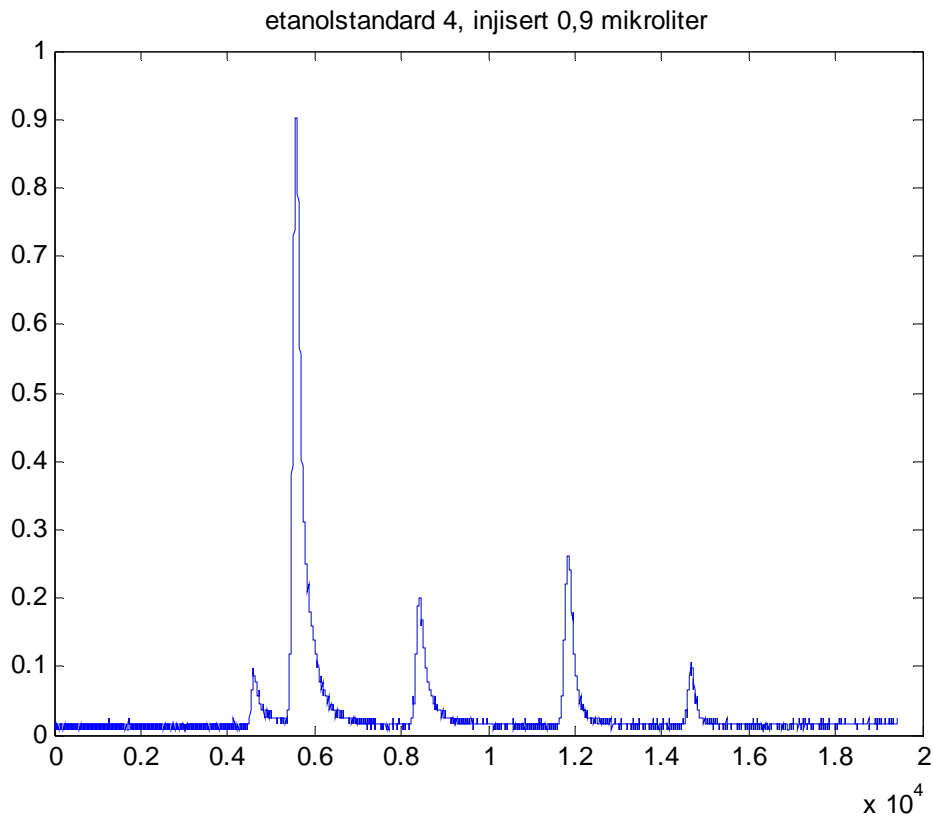
Figurene 3.3.2-3.3.4, nedenfor viser den samme prøven (etanolstandard 4), men med forskjellig injisert mengde.



Figur 3.3.2



Figur 3.3.3



Figur 3.3.4

Av toppenes høyde, og skaleringen på y-aksen sees det en klar forskjell i signalstyrke, og derfor mengde. Den eneste forskjellen analysene imellom, er at det er injisert henholdsvis 0,5, 0,8 og 0,9 μl . Her må det prøves og feiles til man finner en mengde som gir bra topper i kromatogrammene, men uten overload. Dette kan være tidkrevende.

På figur 3.3.3 og 3.3.4, kan det også sees en forurensning ved $t \approx 500$. Det antas å komme fra uren injeksjonssprøyte, eller at instrumentet er startet for tidlig, slik at stoff fra foregående prøve ikke er kommet ut av selve kolonnen, og er detektert i aktuell prøve. Med andre ord, må en være nøyaktig, og følge instrumentets "GC-syklus" for å unngå slike forurensninger.

3.4 Forberedende forsøk: Kjøring av standarder

Det er laget standarder for de rene alkoholene, samt blandinger av alkoholene, for å se hvordan responsfaktoren endrer seg med endret konsentrasjon av hovedkomponent, samt endret konsentrasjon av forurensninger. Alle brukte standarder, er tabellarisert i kap 7.9 Her er det bare fremstilt responsfaktorer og deres profil

Arealene og responsfaktorene i tab 7.9.2, er beregnet fra tabell 7.9.1, og tabell 7.9.1 er avleste verdier fra kromatogrammene. Arealene er beregnet med matlabprogrammet som ble laget, og responsfaktorene er beregnet i Excel.

Tabellen viser responsfaktorer, og masseprosent av stoffene i hver standard. Responsfaktoren er satt opp mot tilhørende masseprosent av stoffet.

Responsfaktorene er snittverdier tatt fra tabell 7.9.2, og er de verdiene merket med kryss i margin, eller rød skrift i denne tabellen (7.9.2).

Pentanol, som er internstandard, er utelatt, da som før nevnt responsfaktoren for internstandard er satt lik 1

Med stigende masseprosent får vi følgende tabell;

Tabell 3.4 Responsfaktor og masseprosent for alkoholer i de forskjellige standardene:

Metanol

Signalfil	standard	Konsentrasjon [W/W]	responsfaktor
244,245 og 247	Propet 6.	3,50	4,78
237,239 og 241	Etprop 6.	3,51	5,73
202,205 og 208	Butanolstandard 6	6,07	3,22
215 og 218 (ikke 211)	Propanolstandard 6	6,11	2,66
193 og 195	Etanolstandard 6	6,13	2,91
232,233 og 234	Et/met 6	36,28	4,63
229 og 231	Met/et 6	54,42	2,86
186 og 187	Metanolstandard 6	78,05	2,59

Tabell 3.4.1

Etanol

Signalfil	standard	Konsentrasjon [W/W]	responsfaktor
186 og 187	Metanolstandard 6	6,06	1,33
202, 205 og 208	Butanolstandard 6	6,19	1,64
215 og 218 (ikke 211)	Propanolstandard 6	6,24	1,63
229 og 231	Met/et 6	36,38	1,68
244,245 og 247	Propet 6.	36,47	3,11
232,233 og 234	Et/met 6	54,56	2,47
237,239 og 241	Etprop 6.	54,74	3,42
193 og 195	Etanolstandard 6	77,90	1,40

Tabell 3.4.2

Propanol

Signalfil	standard	Konsentrasjon [W/W]	responsfaktor
232,233 og 234	Et/met 6	3,63	1,63
229 og 231	Met/et 6	3,70	1,4856
202, 205 og 208	Butanolstandard 6	6,23	1,602
186 og 187	Metanolstandard 6	6,26	1,29
193 og 195	Etanolstandard 6	6,30	1,46
237,239 og 241	Etprop 6.	36,25	1,52
244,245 og 247	Propet 6.	54,52	1,21
215 og 218 (ikke 211)	Propanolstandard 6	78,03	1,11

Tabell 3.4.3

Butanol

Signalfil	standard	Konsentrasjon [W/W]	responsfaktor
229 og 231	Met/et 6	3,66	1,066
232,233 og 234	Et/met 6	3,67	1,1146
237,239 og 241	Etprop 6.	3,67	0,958
244,245 og 247	Propet 6.	3,69	0,84
215 og 218 (ikke 211)	Propanolstandard 6	6,36	1,11
186 og 187	Metanolstandard 6	6,39	1,0435
193 og 195	Etanolstandard 6	6,43	1,0724
202, 205 og 208	Butanolstandard 6	78,30	1,1665

Tabell 3.4.4

For hvert av de 4 stoffene settes det opp masseprosent av stoffet i standarden mot tilhørende responsfaktor for stoffet i standarden. Dette for å se hvordan responsfaktoren varierer med

masseprosent av stoff i standard, med varierende konsentrasjon av forurensninger. Forurensningene, er her de andre alkoholene i standarden Eksempelvis etanol (fig 3.4.2). På denne kurven ser vi hvordan etanol responsfaktoren varierer med masseprosent etanol i standard, når forurensningene metanol, etanol og propanol også forefinnes i standarden i varierende grad. Slik vil imidlertid ikke prøvene tatt fra Kaibelkolonnen være; Det vil være forskjellig grad av forurensning på hvert trinn/uttak i kolonnen, alt etter hvordan temperaturen i kolonnen reguleres. Det vil være mye metanol på metanoluttaket, og mye etanol på etanoluttaket. Ergo vil ikke de 4 figurene under gi noen særlig bra indikasjon på hvordan responsfaktorene varierer med varierende grad av forurensning og hovedkomponent, om en ser på mengde eller masseforholdene i tabellene over.

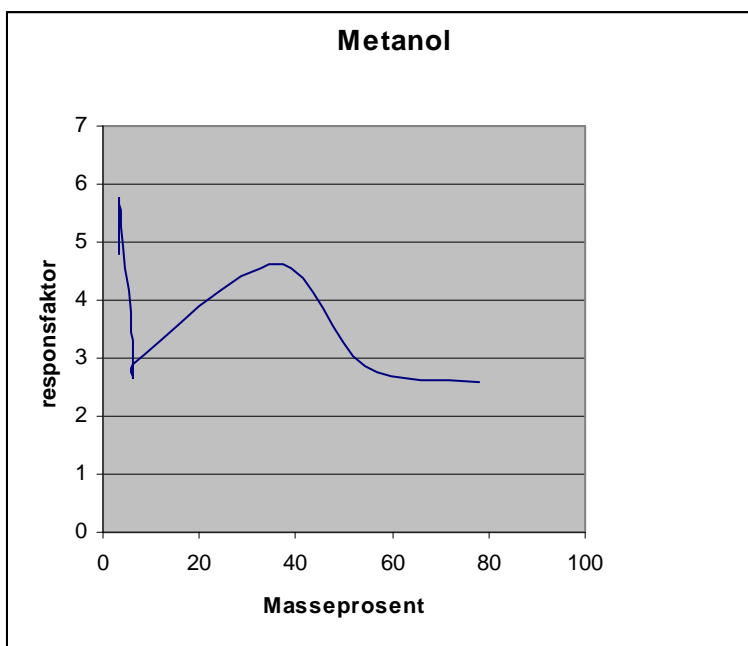


Fig 3.4.1 Responsfaktor mot masseprosent for metanol, fra alle standarder

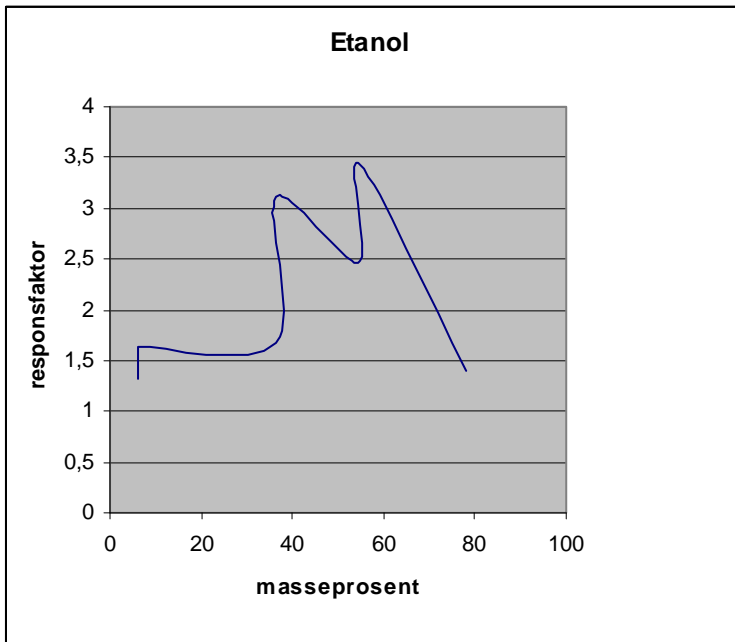


Fig 3.4.2 Responsfaktor mot masseprosent for etanol, fra alle standarder

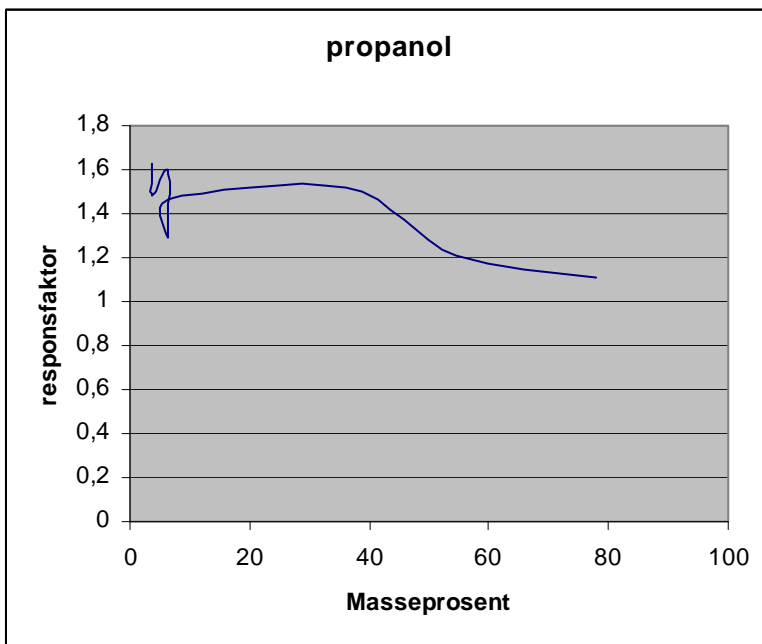


Fig 3.4.3 Responsfaktor mot masseprosent for etanol, fra alle standarder

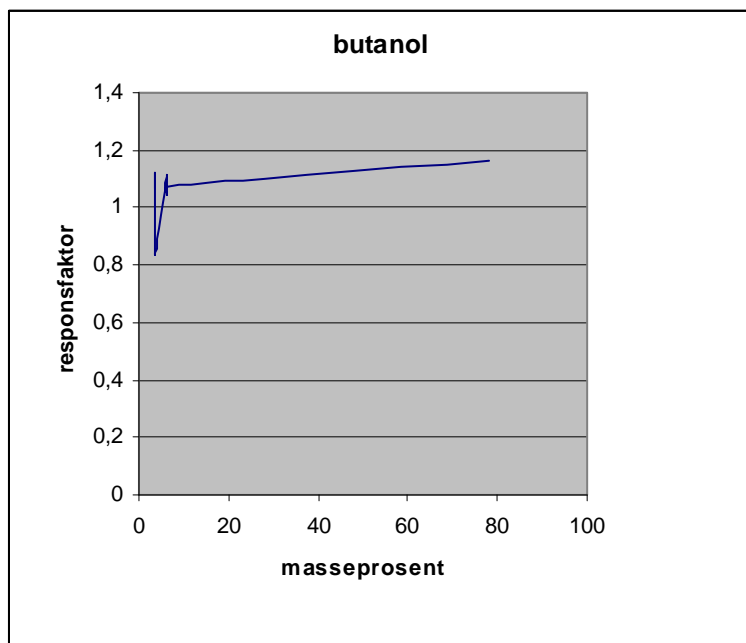


Fig 3.4.4 Responsfaktor mot masseprosent for butanol, fra alle standarder

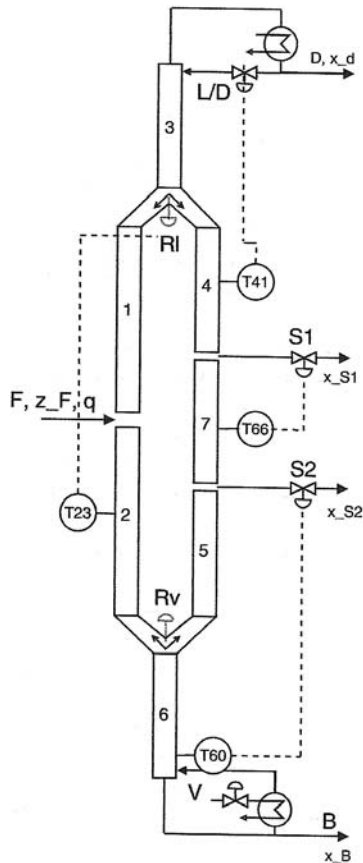
Ser en på figurene 3.4.1-3.4.4, ser en at en ikke vil få en rett standardkurve, om en forsøker å sette opp en kurve for masseprosent mot responsfaktor. Av den grunn kan ikke de 4 kurvene ovenfor brukes som standardkurver.

Imidlertid kan man se på analysene på en annen måte, og tenker seg at en vet omtrent hva en har i prøven fra de forskjellige uttakene på kolonnen. En kan f.eks tenke seg at vektprosenten til hovedkomponent er kjent med et avvik på ± 10 [w/w]. Da kan visse standarder/responsfaktorer fra tabellene utelates. Der man tar ut etanol fra Kaibel kolonnen, vil det være svært lite butanol, men mer metanol-, og litt mindre propanol forurensninger.

Det vil da være mer hensiktsmessig å se på hvordan responsfaktoren til metanol (D) varierer med varierende mengde etanol i standarden. Standardene som faktisk ble laget er av en slik karakter. (se tabell 7.9.1)

En lager seg et standardplot for metanol på følgende måte;

- Ren metanol, med "spor" av forurensninger
- ca forhold Metanol/etanol 60/40
- ca forhold Etanol/Metanol 60/40
- Ren etanol med forurensninger av de andre stoffene.



Figur 3.4.5:

Skisse av Kaibelkolonnen der F, angir føde inn på kolonnen, og D, S1, S2, og B, angir uttakene for henholdsvis metanol, etanol , propanol og butanol, [5]

På samme måte tar man for seg de andre uttakene i kaibelkolonnen, henholdsvis for etanol og propanol (S1 og S2) Her er verdiene fra tabell 3.4.1-3.4.3 brukt, men de som ikke er veldig relevante er utelatt. Det må understrekes at det er et selektivt utvalg, for om mulig å få en standardkurve for alkoholkonsentrasjoner i det konsentrasjonsområdet prøvene fra kolonnen antas å ligge. Butanol ble det ikke kjørt analyser på fra Kaibelkolonnen, og butanol er derfor utelatt. De utveide mengdene er angitt i tabell 7.9.1

Metanol

Signalfil	standard	Konsentrasjon [W/W]	responsfaktor
193 og 195	Etanolstandard 6	6,13	2,91
232,233 og 234	Et/met 6	36,28	4,63
229 og 231	Met/et 6	54,42	2,86
186 og 187	Metanolstandard 6	78,05	2,59

Tabell 3.4.5, utvalgte verdier for metanol fra tabell 3.4.1

Etanol

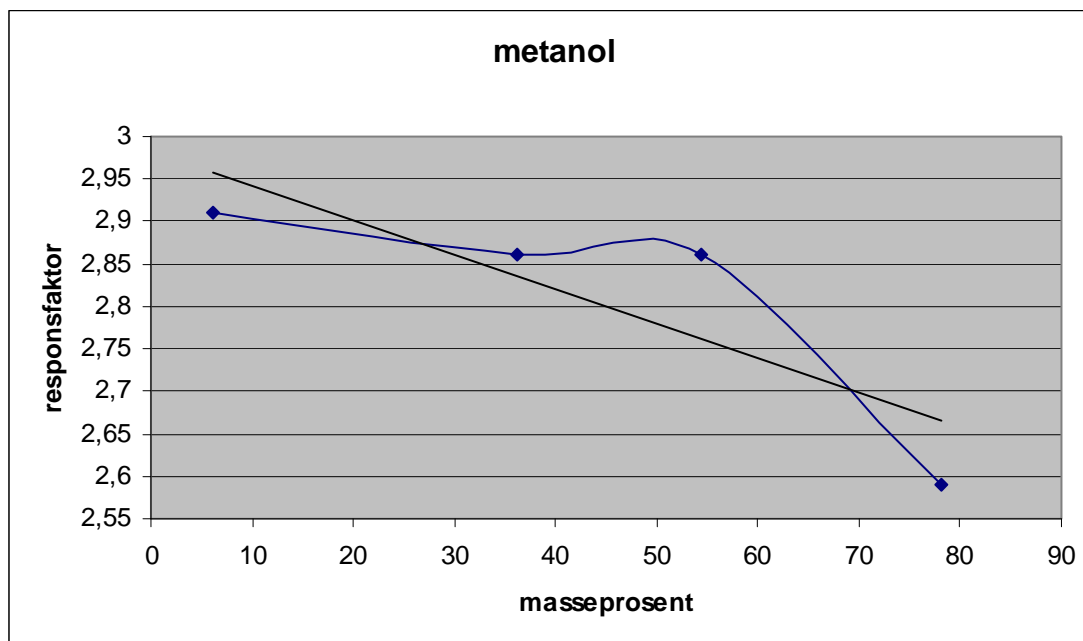
Signalfil	standard	Konsentrasjon [W/W]	responsfaktor
186 og 187	Metanolstandard 6	6,06	1,33
229 og 231	Met/et 6	36,38	1,68
232,233 og 234	Et/met 6	54,56	2,47
193 og 195	Etanolstandard 6	77,90	1,40

Tabell 3.4.6, utvalgte verdier for etanol fra tabell 3.4.2

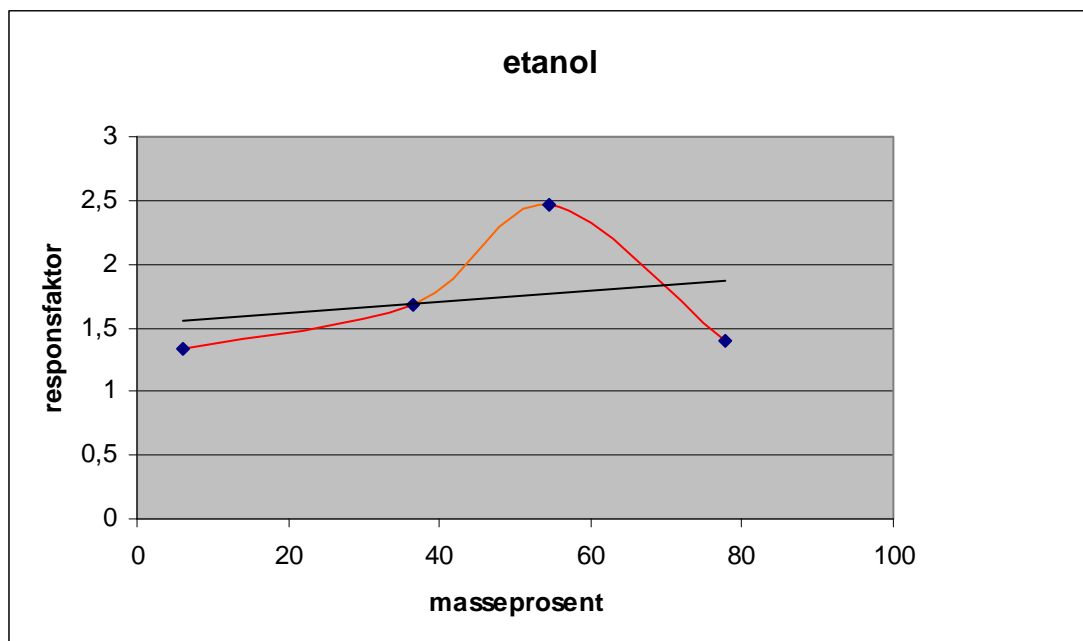
Propanol

Signalfil	standard	Konsentrasjon [W/W]	responsfaktor
193 og 195	Etanolstandard 6	6,30	1,46
237,239 og 241	Etprop 6.	36,25	1,52
244,245 og 247	Propet 6.	54,52	1,21
215 og 218 (ikke 211)	Propanolstandard 6	78,03	1,11

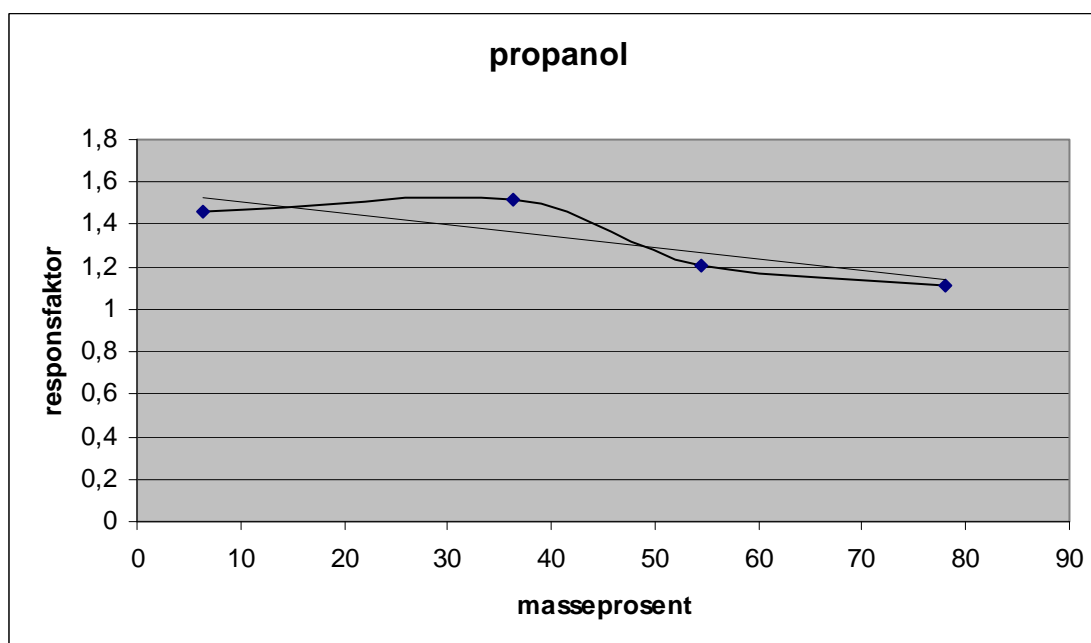
Tabell 3.4.7, utvalgte verdier for propanol fra tabell 3.4.3



Figur 3.4.6; Metanol, tatt fra tabell, med lineær regresjonskurve



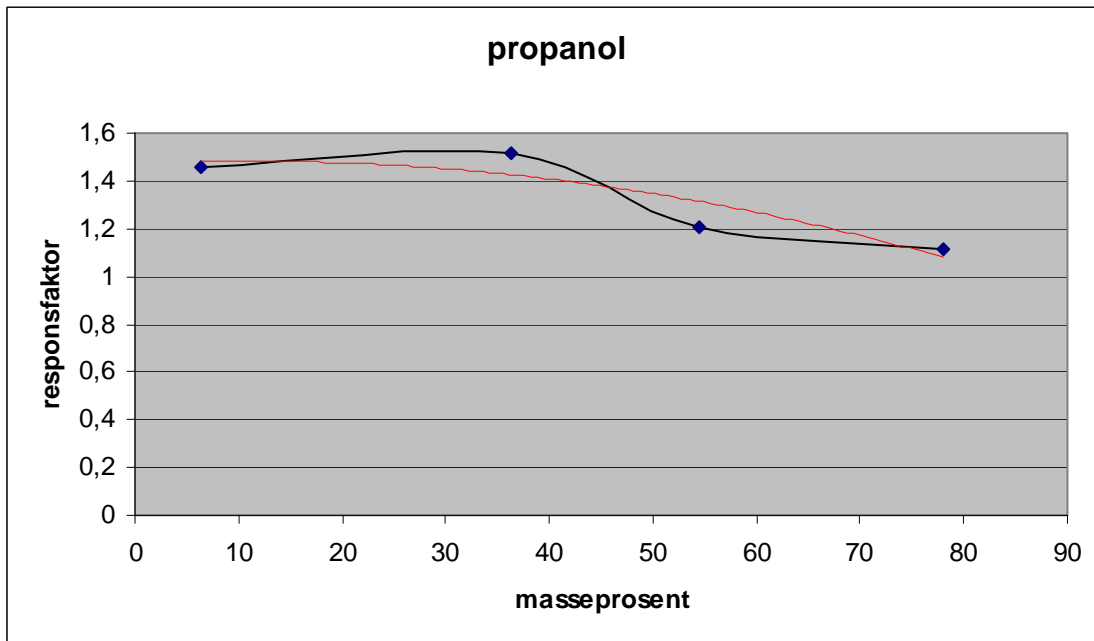
Figur 3.4.7; Etanolstandard 6 med lineær regresjonskurve



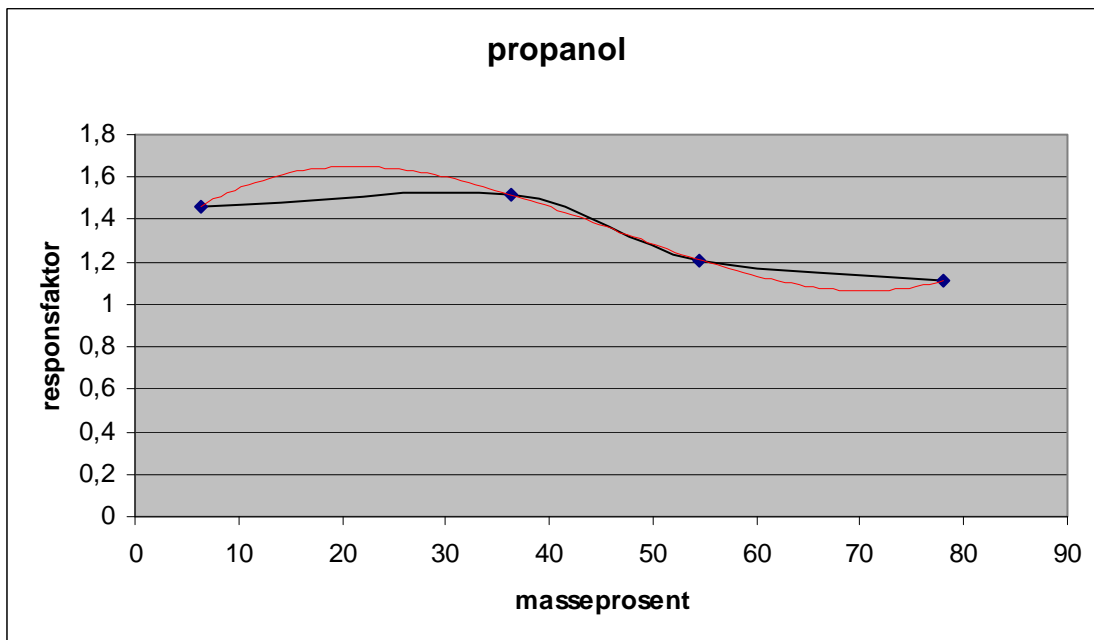
Figur 3.4.8; Propanolstandard med lineær regresjonskurve.

Som kurvene viser vil ikke en standardkurve for responsfaktor mot masseprosent for en alkohol være lineær, ei heller kan en si at 4 punkter er nok å basere en standardkurve på, spesielt ikke om kurven ikke er lineær. Avgrensner en konsentrasjonsområdet hovedkomponenten skal ligge i, fra til 50 w/w til 100 w/w, vil en ha kun to punkter i dette området (fig 3.4.8). Så få verdier kan man ikke basere en standardkurve på, i særdeleshet ikke om en ikke vet om kurven i utgangspunktet vil være lineær eller ikke. Dette kommenteres i kap 5.

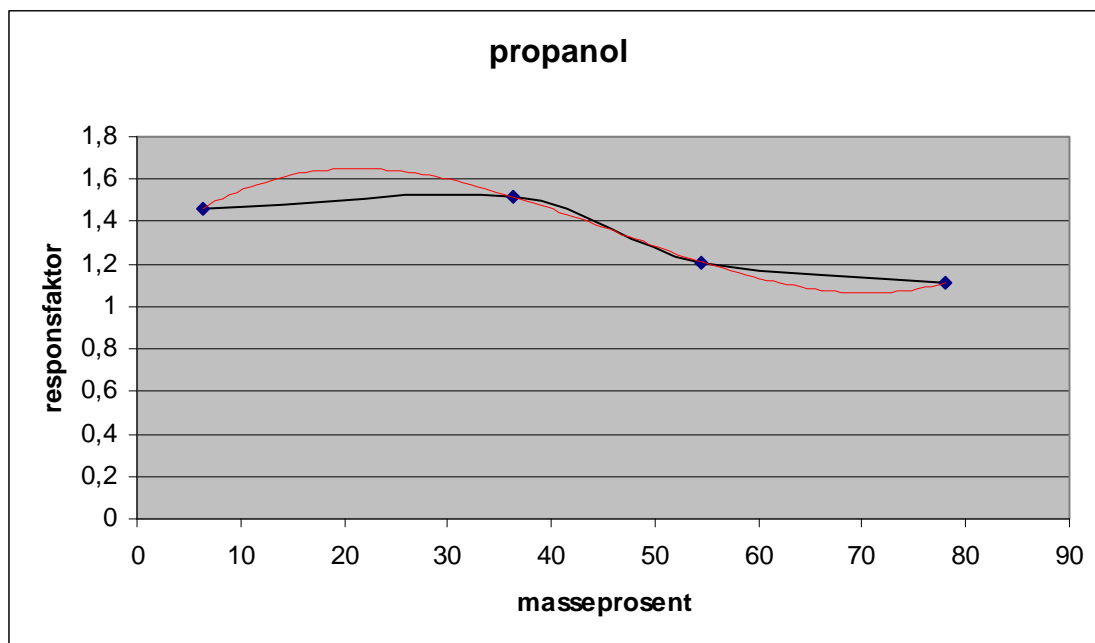
Det er under vist en kvadratisk tilnærming/trendlinje til propanol dataene fra tabell 7.7. For illustrasjonens skyld er det også tatt med en 3. og en 4.ordens tilnærming;



Figur 3.4.9; Propanolstandard med kvadratisk tilnærming (rød) til dataene gitt i tabell 7.7



Figur 3.4.10; Propanolstandard med 3. ordens tilnærming (rød) til dataene gitt i tabell 7.7



Figur 3.4.11; Propanolstandard med 4. ordens tilnærming (rød) til dataene gitt i tabell 7.7

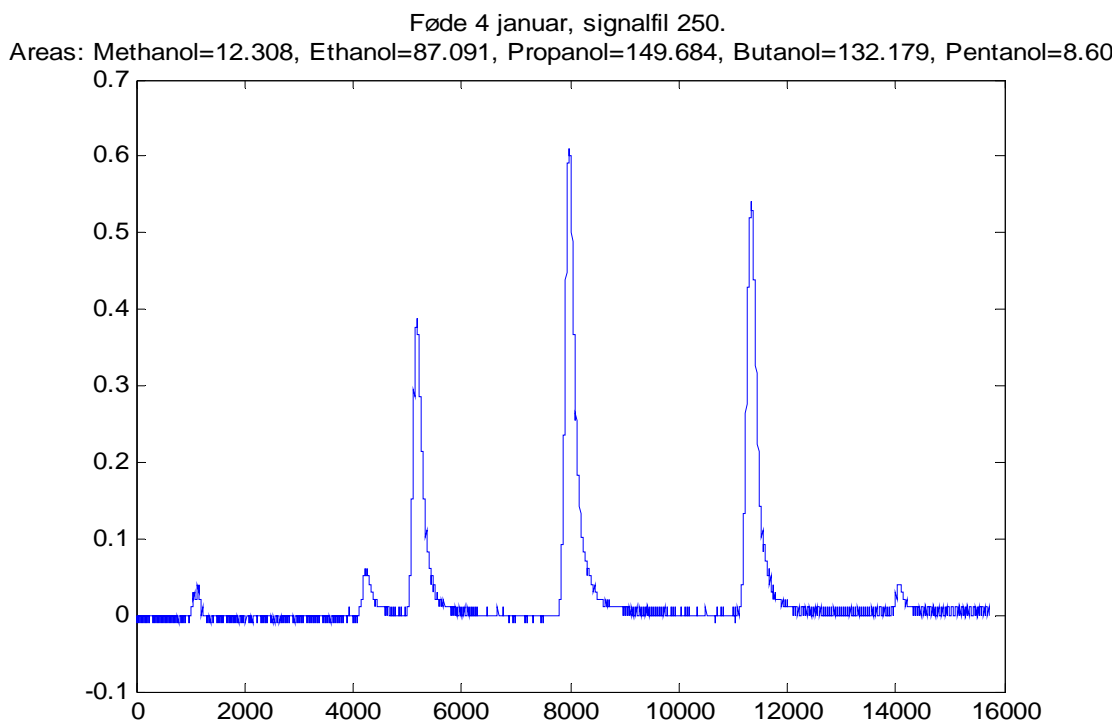
Kurvene 3.4.6-3.4.11 er kommentert mer utførlig i kap 5 diskusjon.

4 Analyser fra Kaibel kolonnen

Til tross for at det ikke kan fastslås en standardkurve for responsfaktorene til de forskjellige alkoholene, som er brukbar, er det kjørt en del analyser fra Kaibelkolonnen. Dette kun for å gi en indikasjon på hvordan reguleringen av kolonnen går/oppfører seg.

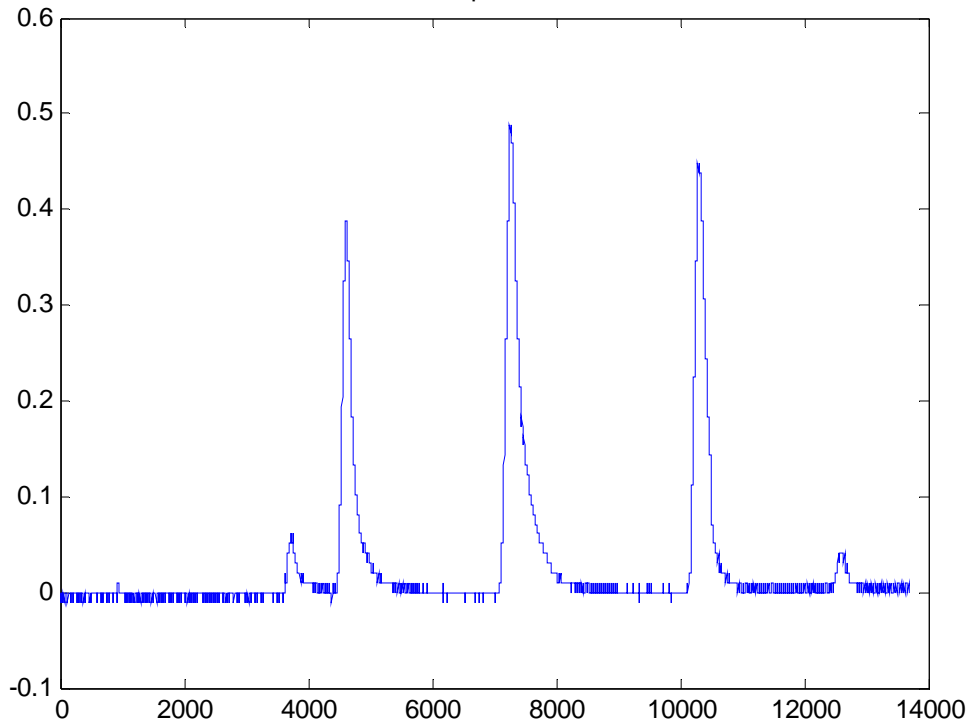
Det er i kap 7 lagt ved 28 analyser fra selve kolonne, se tabell 7.9.3 og 7.9.4.

4.1 Prøver fra føden



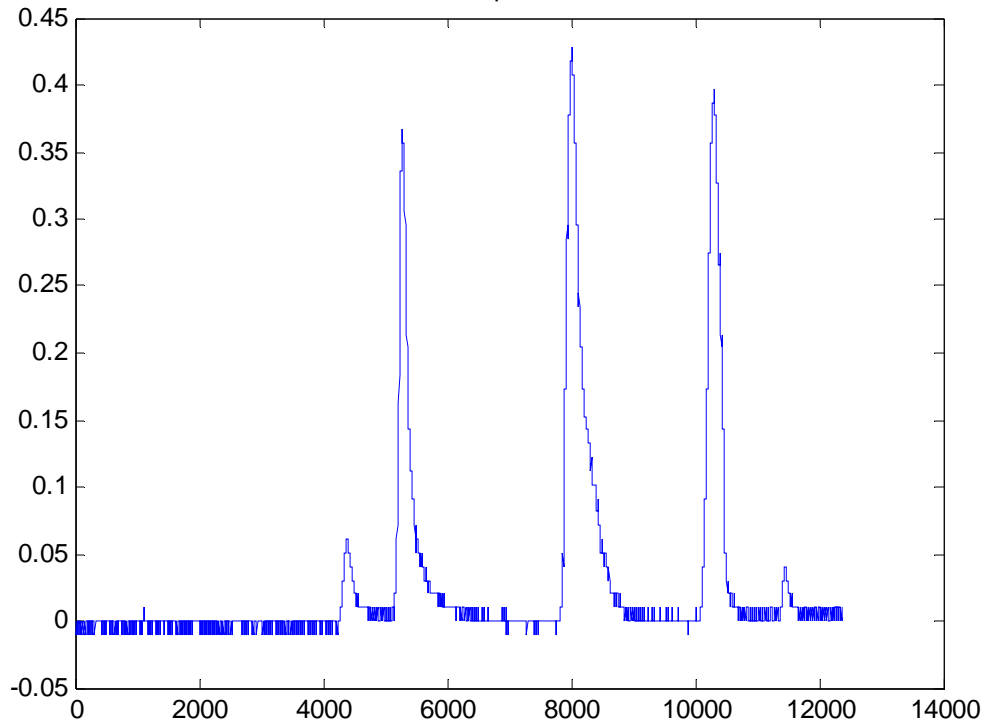
Figur 4.1 Føde, toppen før 200 på x-aksen antas å være en forurensning.

Føde 4 januar, signaltest 251
 Areas: Methanol=11.056, Ethanol=83.205, Propanol=142.446, Butanol=102.992, Pentanol=8.99



Figur 4.2 føde

Føde 4 januar, signaltest 253
 Areas: Methanol=11.739, Ethanol=76.291, Propanol=136.886, Butanol=91.317, Pentanol=5.90



Figur 4.3 føde

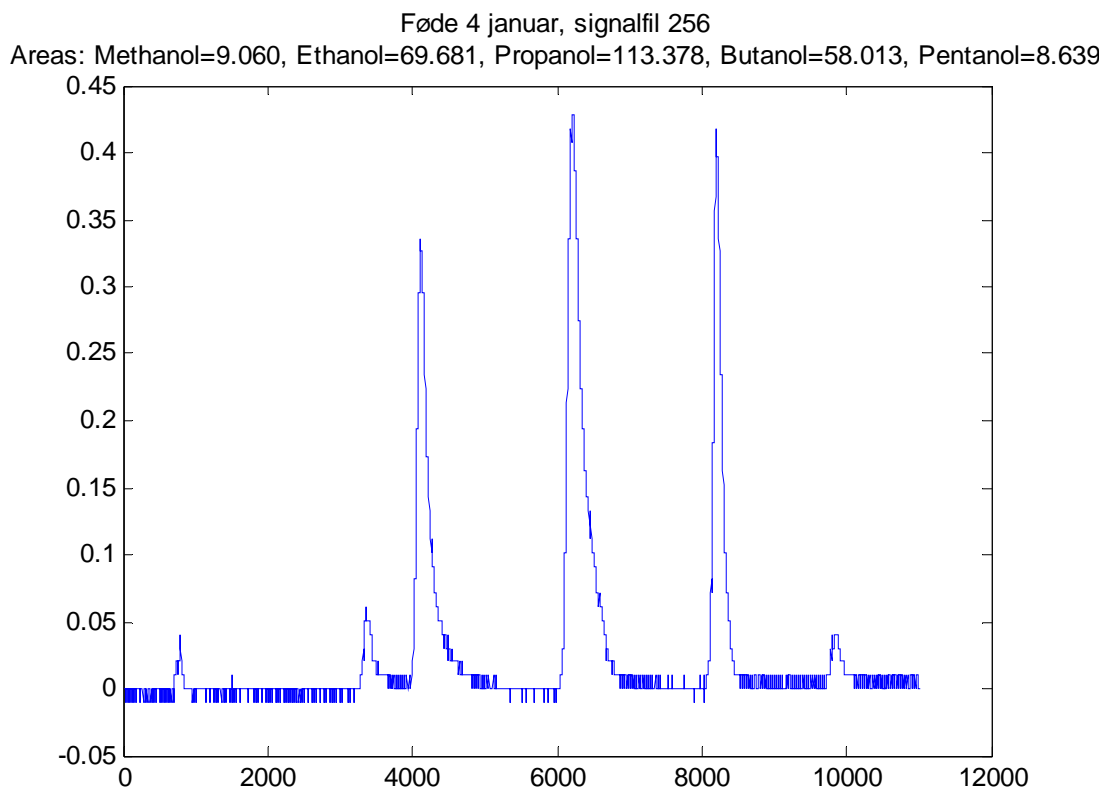


Fig 4.4

Figur 4.1-4.4, viser kromatogrammer kjørt fra én og samme prøve; føde datert 4 jan.; Det er fortynnet én prøve, og den er kjørt 4 ganger, med samme injiserte mengde; 0.8 µl. Prøven er injisert likt hver gang, samt at instrumentet er startet likt hver gang.

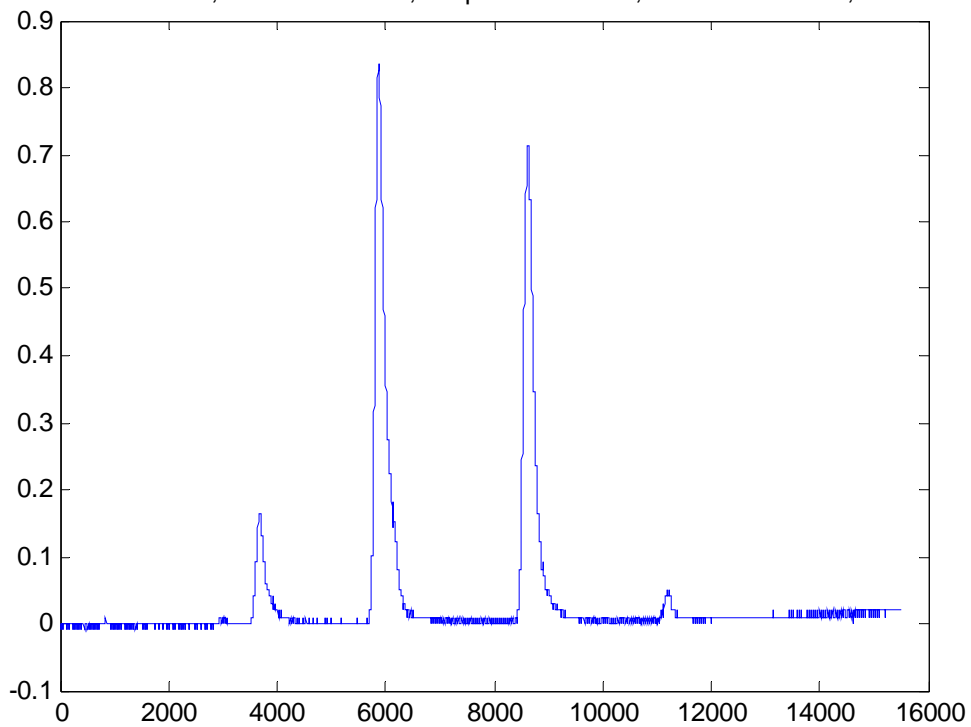
Av kurvene ser en at de varierer en del, selv om prøvene er identiske. Ser en på forholdet mellom arealene etanol /metanol og propanol/etanol, varierer de som følger, og det med samme injiserte mengde samme fortynning av samme prøve:

figur	Areal etanol/areal metanol	Areal propanol/areal etanol
4.3.1	7,076	1,719
4.3.2	7,526	1,712
4.3.3	6,499	1,794
4.3.4	7,691	1,627

Dette er en søkt sammenligning, men er ment å vise at instrumentet ikke gir entydige resultater.

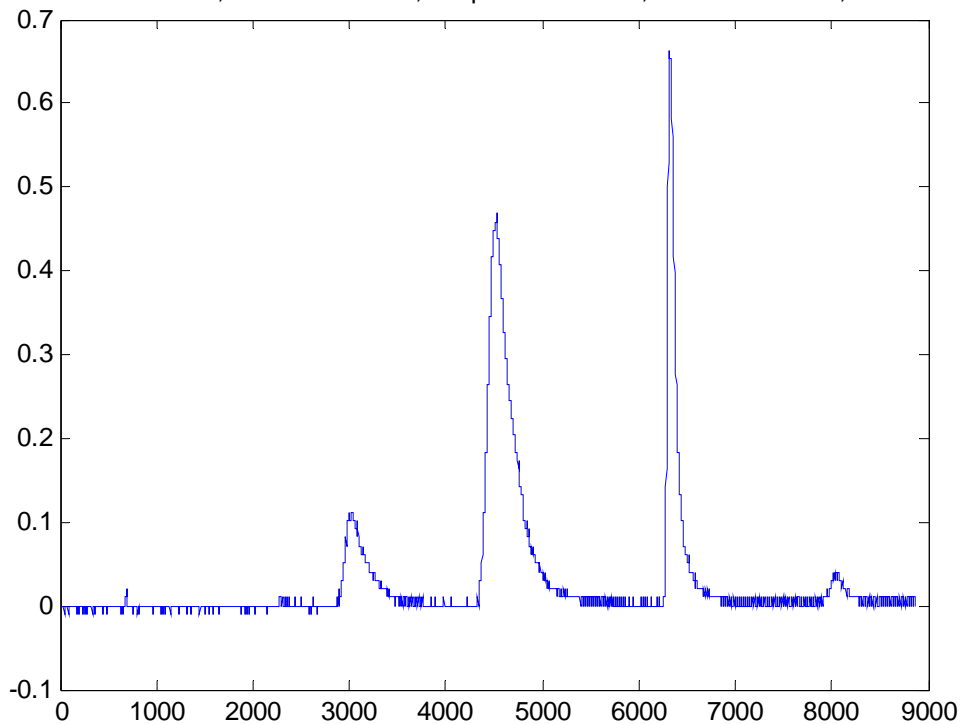
4.2 Prøver tatt fra propanoltrinnet /S2

S2, 4 jan, t=10000, signaltest 259
 Areas: Methanol=0.061, Ethanol=36.122, Propanol=200.718, Butanol=172.990, Pentanol=7.411

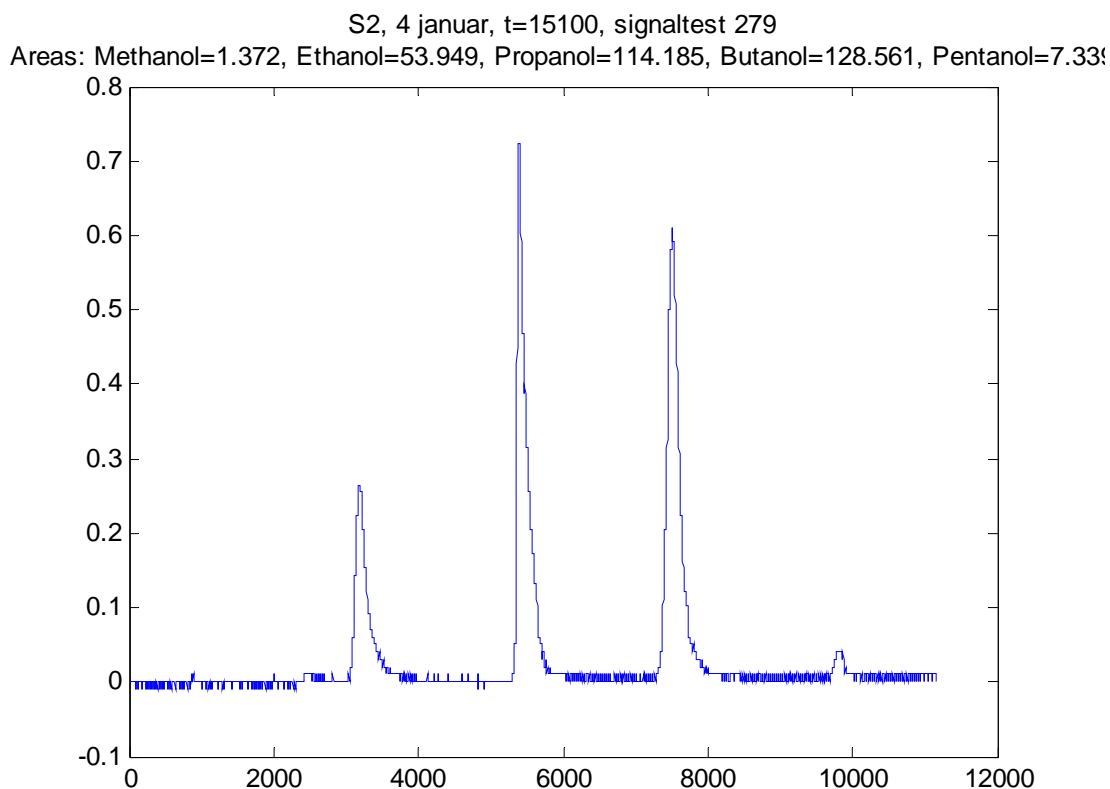


Figur 4.5: S2 4 jan, injisert mengde 0,8 µl

S2, 4 januar, t=12200, signaltest 285
 Areas: Methanol=0.051, Ethanol=29.502, Propanol=139.178, Butanol=71.992, Pentanol=7.735



Figur 4.6: S2 4 jan, t=12200, injisert mengde 0,65 µl

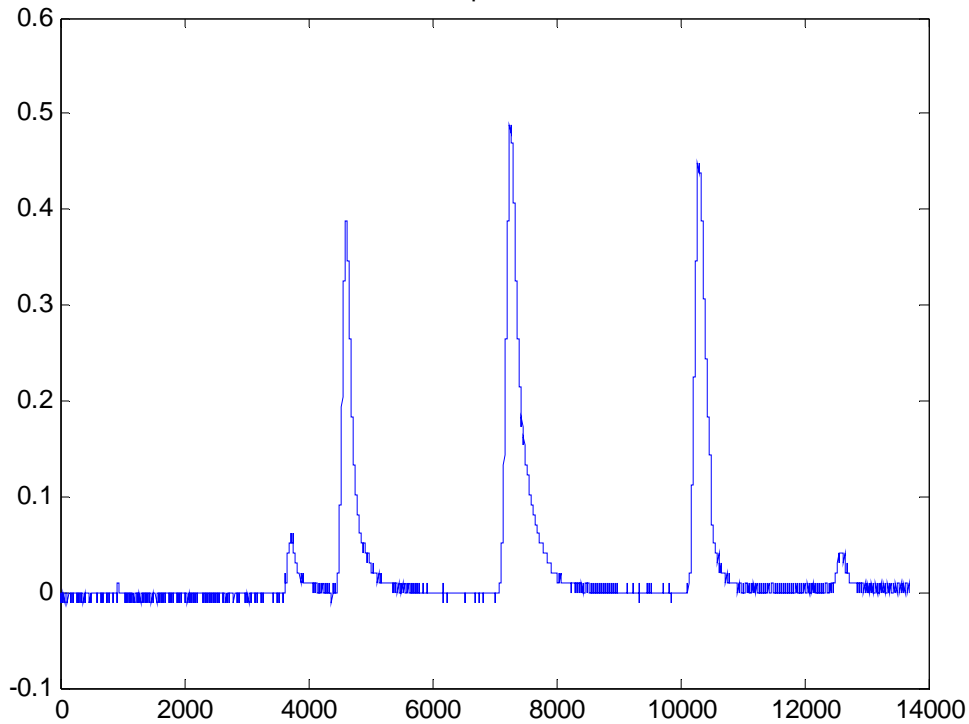


Figur 4.7: S2 4 jan, t=15100, injisert mengde 0,7 µl

Disse tre prøvene (4.3.5-7) er tatt fra samme trinn på Kaibel kolonnen, på samme dag, men ved forskjellige tidspunkt. Kurvene bør derfor vise en forskjell, om kolonnen kjører med de samme temperaturinnstillingene. Av kurvene ser en 3 markante, og en svak topp. De indikerer fra venstre mot høyre; Etanol, propanol, butanol, og intern standarden pentanol. Av disse kurvene ser man at det kun er spor etter metanol før den første markante toppen, som er etanol. Det aller meste av metanolen er derfor destillert av på toppen (D) av kolonnen. Disse tre prøvene viser at man får *forskjellige forhold* mellom arealer på toppene ved prøver tatt til forskjellig tid på kolonnen, og dermed konsentrasjonene etter hvert som destillasjonskolonnen stiller seg inn. Ser en på fig 4.3.5 kontra 4.3.6, er det i første prøve mer propanol enn butanol, mens det i fig 4.3.6 er mer butanol enn propanol.

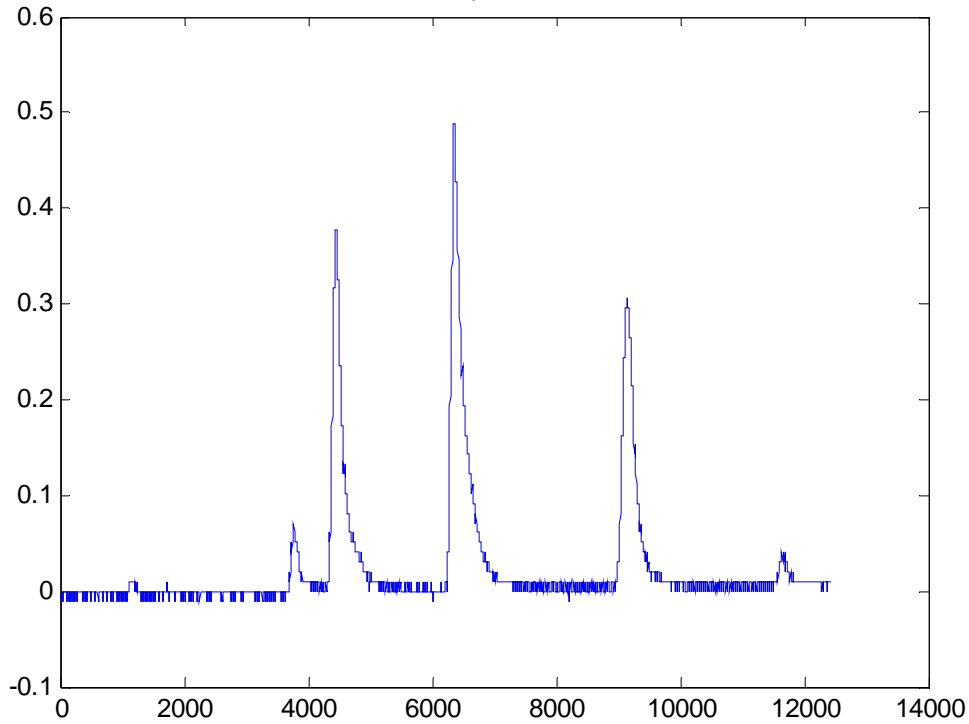
Det må bemerkes for disse tre prøvene, at injisert mengde er forskjellig. Dette er gjort for ikke å få overload/flate topper i kromatogrammene. Mengdeforholdene/arealene bør allikevel være de samme for en prøve, selv om det blir injisert 0,4 µl istedenfor 0,8 µl av samme prøve i fig 4.3.5

Føde 4 januar, signaltest 251
 Areas: Methanol=11.056, Ethanol=83.205, Propanol=142.446, Butanol=102.992, Pentanol=8.99

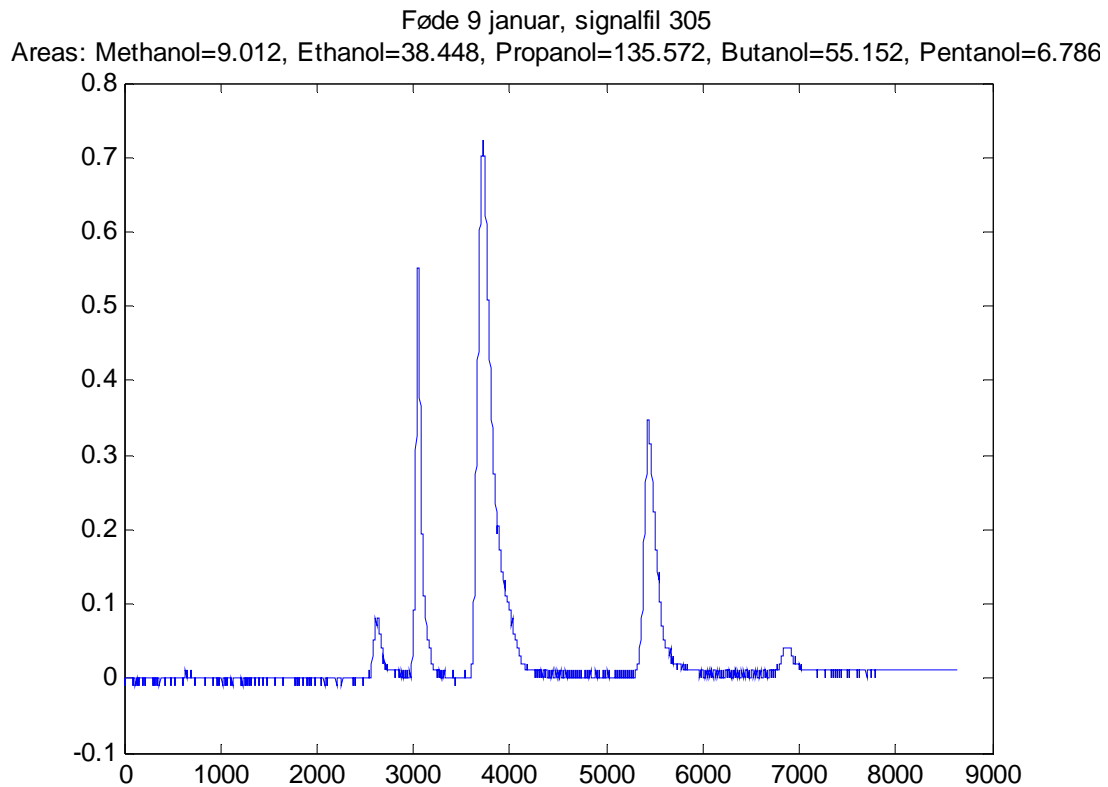


Figur 4.8: injisert 0,8 µl

Føde 5 januar, signalfil 299
 Areas: Methanol=9.774, Ethanol=77.509, Propanol=118.670, Butanol=77.452, Pentanol=6.367



Figur 4.9 injisert 0,8 µl

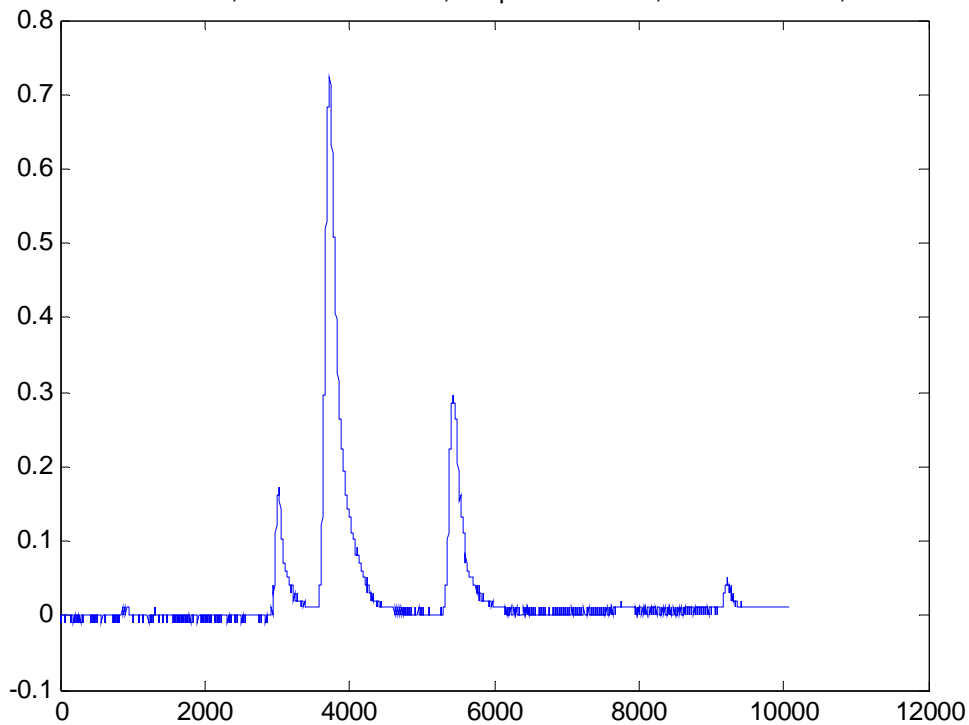


Figur 4.10 injisert 0,8 μ l

Figurene 4.8-10, viser prøver tatt fra føden på tre forskjellige dager. Sammensetningen på føden var i utgangspunktet ca 25 w/w av hver alkohol. Da nøyaktig utgangspunkt m.h.p konsentrasjon i føden ikke ble oppgitt, vil det ikke være hensiktsmessig å sammenligne dem. Prøvene skulle kun kjøres, og kromatogrammene fremlegges.

4.3 Prøve fra etanoltrinnet/S1

S1, 4 januar, t=10150, signalfil272
Areas: Methanol=25.403, Ethanol=170.873, Propanol=65.493, Butanol=0.031, Pentanol=5.662



Som en ser av kromatogrammet, er det i dette tilfellet på etanoltrinnet S1 kun spor av butanol, litt før 8000 på tidskoordinaten. Det er også lite metanol og propanol. Derimot er det mye etanol i prøven, som det også er meningen det skal være på etanoltrinnet. Kolonnen ser ut til å fungere slik den teoretisk sett skal.

5 Diskusjon

Aspekter ved prosjektets tids og ressursbruk

I dette prosjektet er de 4 enkleste alifatiske alkoholene analysert i blanding. En standard i samme stoffklasse, og karbonantall omtrent i samme størrelsesorden som i prøvene, er brukt som intern standard. Det er veid ut forskjellige blandinger/konsentrasjoner av alkoholene, og disse er tilsatt kjent mengde intern standard.

Konsentrasjonen av standardene bør ikke være så forskjellig fra prøver en skal analysere. Må målingene være nøyaktige, må en kontrollere lineariteten til detektorsignal kontra prøveload/mengde over et bredt spekter av prøvekonsentrasjoner/konsentrasjonsområder med serier av målinger med fortynnede prøver. Nøyaktigheten til målingene bør evalueres ved å kjøre tre til fire replikate målinger på hver konsentrasjon.[2]

I dette prosjektet er det meningen å analysere prøver fra 4 uttak på Kaibelkolonnen (fig 3.3.5). Et uttak for hver av alkoholene. Eksempel etanoluttak: Her skal det bestemmes hvor mye etanol som kommer ut på etanoldelen av kolonnen, samt hvor mye det er av h.h.v metanol propanol og butanol. Dette for å bestemme graden av renhet på etanol, samtidig som en skal få en indikasjon på hva mengdene av "forurensningene" metanol, propanol og butanol ligger på. Kan de aktuelle mengdene bestemmes, kan prosessparametrene på kolonnen justeres etter analyseresultatet, ideelt sett.

Skal en bruke den ovenfor nevnte metoden nøyaktig, må en derfor lage en ganske anselig mengde standarder til hvert uttak, basert på at konsentrasjonene av hovedkomponent, og forurensninger vil variere over et relativt bredt konsentrasjonsområde, på hvert uttak på kolonnen. Anta at destillasjonen forløper slik at det på etanol trinnet kommer ut etanol, med konsentrasjoner på fra 60 til 100 masseprosent [w/w]. Skal nøyaktighet med hensyn på masseprosent [w/w] eller volumprosent være på ca en prosent, må det lages 40 standarder for å analysere prøver fra etanoluttaket alene. I tillegg må konsentrasjonene av de andre alkoholene varieres i de samme 40 standardene, om enn ikke i samme grad. Dette er nødvendig for å bestemme responsfaktoren til etanol med varierende konsentrasjon av de tre andre alkoholene. Forurensningene fra de andre alkoholene i prøven, vil til en viss grad påvirke responsfaktoren på etanol. Brukes ikke en slik variasjon av forurensningene i en standard, vil analyseresultat ikke være nøyaktig nok til å regulere Kaibel kolonnen. Derfor må/bør en lage mange flere standarder enn 40, bare for å få analysert skikkelig på etanol. Det samme må selvsagt gjøres på uttakene til de tre andre alkoholene.

Det må derfor lages/analyseres en anselig mengde standarder før en kan begynne å analysere prøver fra kolonnen. Disse standardene må deretter settes opp i et diagram slik at en ser hvordan responsfaktoren til etanol varierer med konsentrasjonen både til etanol selv, samtidig som konsentrasjonen til de tre andre alkoholene også varieres. Her må det igjen bemerkes at stoffene til en viss grad påvirker hverandre, slik at også de tre andre alkoholene bør varieres til en viss grad, innad i en etanolstandard. Her kan det bli snakk om faktorforsøk. Uten å regne nøyaktig på dette forestiller man seg et tanke eksperiment:

Man antar at det i beste fall trengs 80 standarder til hver alkohol, gitt at både den aktuelle alkoholens konsentrasjon skal varieres, samtidig at også mengden forurensninger fra de tre

andre alkoholene skal varieres. I denne forbindelse vil 80 standarder være et ganske moderat tall. Dette gir oss 320 standarder for de 4 uttakene på kolonnen. Det sees her dessuten bort fra at det faktisk også trengs standarder for fødeblandingen inn på kolonnen. Det er anbefalt å kjøre en prøve/standard helt til en får tilnærmet tre til fire replikate analyser/kromatogrammer. De må ikke nødvendigvis være identiske, men relativt like, med hensyn på arealene eller arealforholdet, og dermed massene i standardene. 3 replikate kromatogrammer bør brukes, for å sikre seg en relativt god nøyaktighet, om en skal kunne bruke arealene fra kromatogrammet til å beregne en noenlunde nøyaktig responsfaktor for hvert stoff i hver standard. Det vil si på standardene alene bør det kjøres minst 1280 analyser, og det kun om en får tre omtrentlig like kromatogrammer. Prøvene/standardene skal veies ut/fortynnes og kjøres gjennom apparaturen. Utveiling og fortynning av prøver/standarder tar lang tid, om en skal være nøyaktig.

Gitt en analysetid på 20 min, inkludert stabiliseringstid på kolonne pr analyse:

$$\begin{aligned} \text{tid} &= 1280 \text{analyser} * 20 \frac{\text{min}}{\text{analyse}} = 25600 \text{ min} \\ &= \frac{25600 \text{ min}}{60 \frac{\text{min}}{\text{time}}} = 426 \text{ timer} \end{aligned}$$

Regner en 8 timer på laben hver dag, tilsvarer dette i arbeidsdager:

$$\frac{426 \text{ timer}}{8 \frac{\text{timer}}{\text{dag}}} = 53 \text{ dager}$$

Dette tilsvarer grovt 10 arbeidsuker i analysetid, bare på standardene. Det tar ca 30 min å veie ut og fortynne en standard.

$$\frac{30 \text{ min} * 320 \text{ standarder}}{60 \text{ min/ time}} = 9600 \text{ min} = 160 \text{ timer} = 20 \text{ dager}$$

Tar en med dette i beregningen er man oppe i nesten 15 uker. Da er ikke fortynning av prøver fra kolonnen og analyse av disse tatt med. Beregninger etter at analysene er foretatt kommer i tillegg. *Ergo vil en slik angrepsvinkling på analysene være langt utenfor tidsrammen til dette prosjektet.*

En kan imidlertid få en viss indikasjon om hvordan destillasjonen går, om det brukes færre standarder, men å bruke som basis for regulering av kolonnen blir for unøyaktig. Et av hovedpoengene med prosjektet er å bestemme hvorvidt gasskromatografen kan brukes til å gi analyseresultater av en slik nøyaktighet.

Om det i de innledende forsøkene kommet frem en standardkurve for responsfaktor mot masseprosent, som var lineær, kunne denne ha vært brukt til å bestemme de forskjellige

alkoholenes masseprosent i prøven på en enkelt måte. Responsfaktorene som kom frem etter de innledende forsøkene ga imidlertid ikke en rett standardkurve. Imidlertid er 4 punkter på en standardkurve et noe tynt utgangspunkt for bastante konklusjoner.

Som de innledende forsøkene har vist, er ikke standardkurven lineær. Det vil ikke dermed si at den ikke kan brukes. Dette er kommentert over i det at, med flere standarder, kan en lettere se hvordan en standardkurve vil forløpe. Selv om standardkurven ikke er lineær, kan en få en god indikasjon om hvordan den forløper. Med nok punkter, og dermed flere standarder, kan en kurvetilpasning forsvares, forutsatt at analyseresultatene er nøyaktige, og entydige. Dette medfører imidlertid et ganske omfattende arbeid, med å forberede, og analysere standarder.

Det er i kap 3 vist kurvetilpasninger til aktuelle standarder (fig 3.4.6-3.4.11)

I de første 8 kurvene er det lagt på en lineær regresjonskurve, og det fremgår at standardkurvene ikke er lineære. I de tre siste kurvene er det lagt inn regresjonskurver av 2., 3, og 4. orden. Den siste kurven (fig 3.4.11) viser en god, men ikke adekvat tilnærming til målte verdier. Her må det igjen understrekes at 4 punkter på en ikke lineær standardkurve er et tynt grunnlag å basere en regresjonskurve på. Da masseinnholdet i prøvene bør være av en slik nøyaktighet på $\pm 1\%$, vil en regresjonskurve basert på aktuelle standardkurver bli veldig unøyaktig. Her må det som nevnt flere analyser til.

For flaskehalser vedrørende software og hardware til PC refereres det til kap 2.7.

Hva kan gjøres sett ut i fra dette prosjektets ståsted for å bruke en gasskromatograf til å analysere prøver fra Kaibel kolonnen?

En mulig løsning, er å bruke den gamle metoden, med å kjøre analyser på gasskromatografen, og skrive ut kromatogrammene. Deretter kan en klippe ut toppene, og veie dem, og bruke massen av dem som mål på arealet, og dermed masseforholdet i prøvene. Dette er en veldig unøyaktig metode, tatt i betraktning at resultatene fra kjøring av analyser/standarder varierer slik som de i dette prosjektet har gjort.

Med denne omgår man responsfaktoren, men samtidig, får man ingen indikasjon om hvordan alkoholene i en prøve gjensidig påvirker hverandre, som nettopp er poenget med å innhente responsfaktorene; Lage en standardkurve med responsfaktor mot konsentrasjon i masseprosent, og beregne masseinnholdet i en ukjent prøve, gitt responsfaktor fra standardkurve, og kjent areal på kromatogramtoppene. Man er tilbake til utgangspunktet for prosjektet.

På den annen side kan det også vurderes å kjøpe inn en ny gasskromatograf, men da ikke kun for bruk på Kaibelkolonnen. Instituttet kunne hatt god bruk for et slikt instrument, også i andre prosjekter. Utvalget er stort, og en kan gå til anskaffelse av et instrument, der det er enkelt å omstille instrumentet fra en type analyser til en annen. Det kan f.eks være et instrument, der kolonnene i ovnen kan byttes fort. I tillegg bør det også gå fortere å stille inn parametre for gass strømmer, f.eks ved automatiserte reguleringsventiler. De fleste instrumenter kan leveres med dette. Temperatur reguleringen til både injektor, ovn, og detektor, kunne reguleres fort på gasskromatografen som er brukt i prosjektet, i den forstand, at det bare var å legge inn ønskede temperaturer, så regulerte instrumentet dette selv. Det antas at det på nyere instrumenter også kan gjøres like fort.

Til slutt kan en vurdere om det er hensiktsmessig å bruke instrumentet slik det er, gitt at det lages en anselig mengde standarder som nevnt over. På den måten får en forhåpentlig en standardkurve en kan kjøre analyser mot, og resultater som kan brukes til å regulere Kaibel kolonnen optimalt.

6 Konklusjon

Prosjektet som er gjennomført, var ment å fastslå om gasskromatografen, som er brukt i prosjektet, kan brukes til å utføre analyser tatt fra en Kaibel destillasjonskolonne. Hensikten var å analysere alkoholsammensetningen på Kaibel kolonnens fire uttak. Kaibel kolonnen er ment å separere de fire alkoholene metanol, etanol, propanol og butanol. Dette arbeidet er utført for om mulig å kunne optimalisere/regulere driften av kolonnen, ut fra sammensetningen av alkoholene på hvert uttak. Alkoholsammensetningen skulle analyseres på gasskromatografen.

Basert på analyseresultatene som er utført, kan gasskromatografen ikke brukes til analyser på Kaibel kolonnen, med stor grad av nøyaktighet. Imidlertid kan den brukes, om mengden av og konsentrasjons spredning av standarder økes betraktelig. Et slikt omfattende arbeid, vil gi en bedre indikasjon på hvordan responsfaktoren varierer med varierende konsentrasjon av alkoholene som skal analyseres. Dette har vært et fordypningsprosjekt, og mer omfattende arbeid med standarder, ligger langt utenfor et slikt prosjekts tidsramme.

Det er i dette prosjektet gjort et omfattende arbeid med å få gasskromatografen til å fungere. Vitale deler som kolonne og detektor er byttet. Databehandling tok lang tid å få i gang, da software ikke fungerte, og delvis måtte utvikles på nytt. Grensesnitt mellom instrument og datamaskin er byttet, og omfattende rekonfigurering av datamaskin er foretatt.

Anbefalingen blir å investere i nytt instrument, eller å sette i gang et mer omfattende arbeid med å lage og analysere standarder, slik at aktuell gasskromatograf allikevel kan brukes.

Trondheim 17.12.2008

Knut-Arne Rademacher Munkebye

7 Appendiks

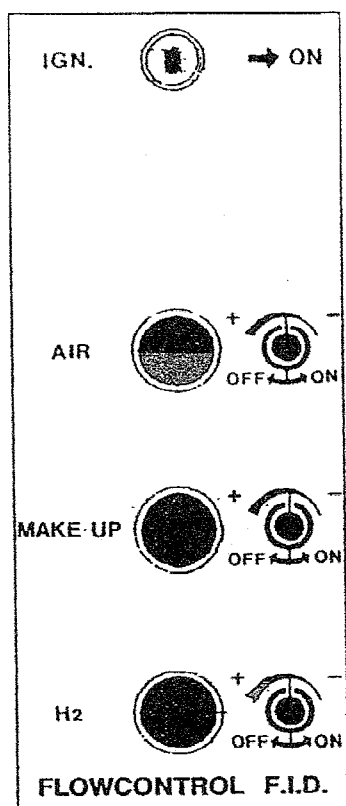


fig A1

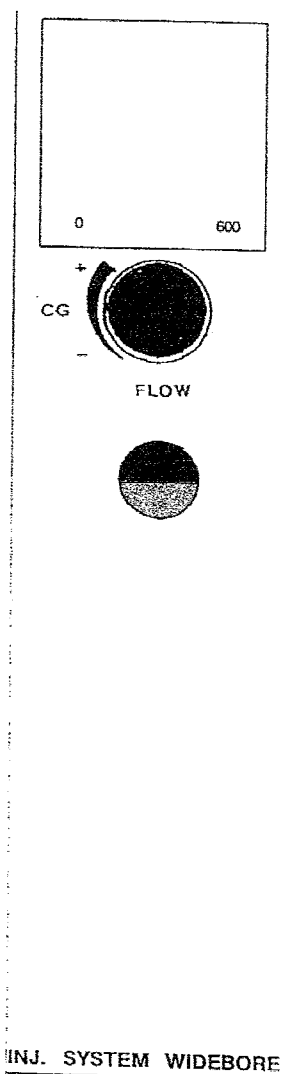


fig A2

Fig A 1;

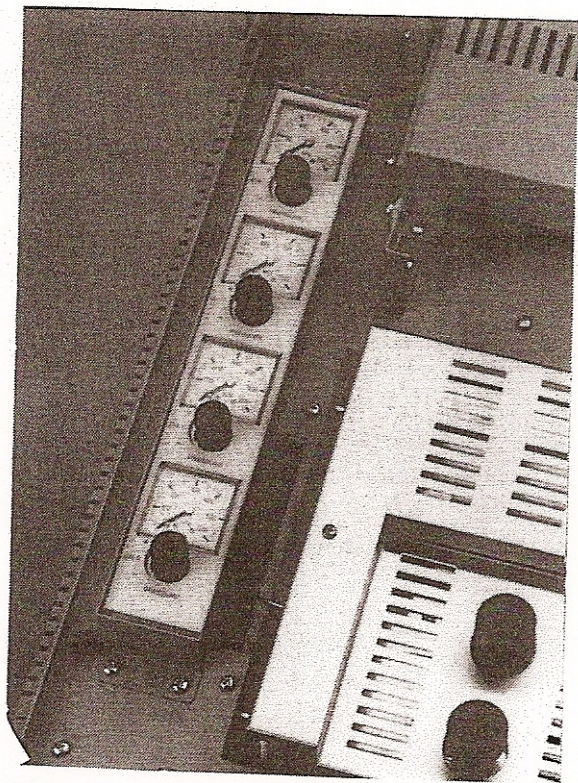
Øverst på figuren er tenningsbryteren, merket "ign" (ignition)

Air, Make-up, og H₂, angir ventilene volumstrømmene til gassene stilles inn på. Inne i disse ventilhjulene er det små skruer. Når volumstrømmene skal stilles inn, skrur ventilhjulet helt opp, til anslag. Deretter bruker en den lille skrutrekkeren som følger med instrumentet, til å justere skruene inne i hjulene til å justere volumstrøm, ved helt åpne ventiler.

Figur A2; Volumstrøms ventil for kolonnegjennomstrømning med trykkmåler for kolonnestrykk

Figur A3**Reduksjonsventiler og manometre mellom instrument og gassbeholdere**

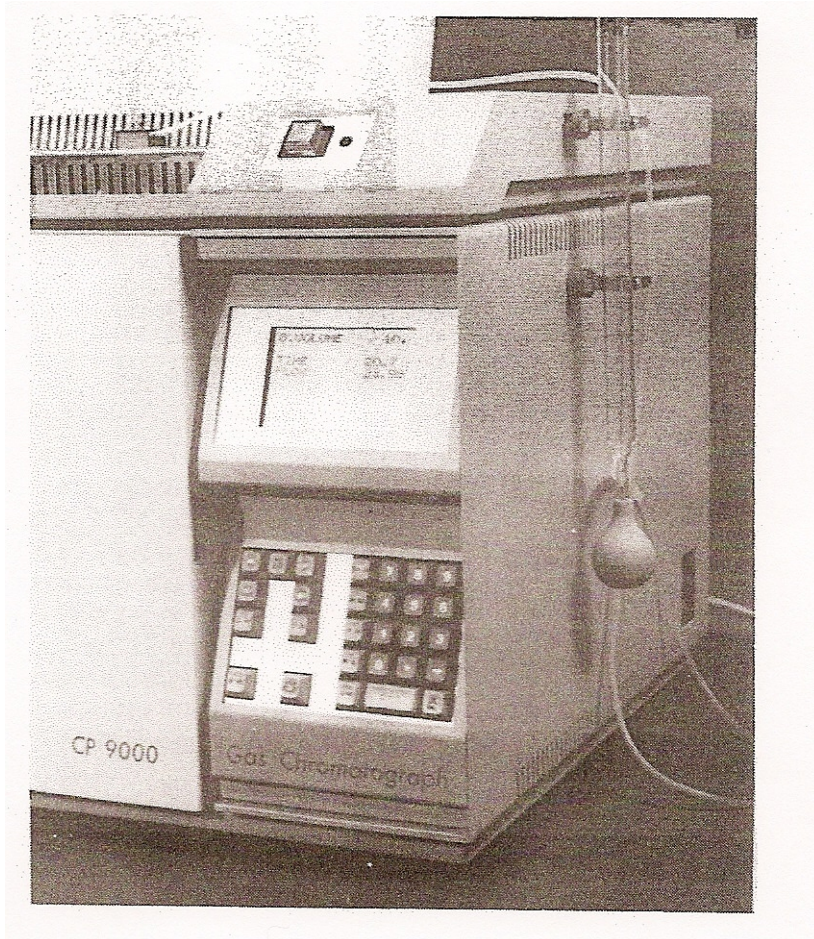
Manometre, samt justeringsventil for gasstrykk inn på instrument.



Disse ventilene og målerne er lokalisert oppe på gasskromatografen til venstre.

Figur A4, Volumstrømsmåler for gass

Såpeboblesylinder/volumstrømsmåler for gass, på høyreside av instrumentet, samt instrumentpanel, og statusdisplay:



Merk at gummislangen til målesylinderen er festet rett på utløpet til detektoren for å måle total gassmengde/volumstrøm ut av denne.

7.1 Utveiging av prøver og standarder

Det separeres kun 4 stoffer/alkoholer i Kaibelkolonnen; Metanol, etanol, propanol og butanol. Til internstandard brukes pentanol. Forurensninger i kolonnen, har det hittil blitt sett bort fra.

Utstyr:

Dråpeteller, vekt, Pelleusballong, målepipetter; 6*5 ml, 1*20 ml

Prøveutveiging:

Prøven fra kolonnen veies, idet man overfører den til et nytt prøveglass, som står på en vekt, som er tarert. Vekten viser da 0, før prøven overføres til glasset.

Noter vekt, og tilsett 1-2 vektprosent med intern standard. Det er i alle analyser anvendt ren pentanol som intern standard. Til utmålingen av intern standard, kan det benyttes målepipette, eller en dråpeteller.

Det er viktig at totalmassen og intern standard massene noteres, fra prøvene som blir tatt fra kolonnen, da de er basis for beregning av massene til hver enkelt komponent i prøven.

Standardutveiging:

For standarder av rene komponenter, d.v.s. at *et* av stoffene skal være standard, brukes følgende prosedyre:

Målepipettene brukes til å lage standarden. Følgende måles ut, og massene noteres, da de skal brukes til å beregne innholdet i prøvene senere;

Hovedbestanddel: 25 ml

Forurensninger: 2 ml

Intern standard: 1 ml

For propanol, vil en standard kunne se slik ut:

(Tall fra en aktuell utveiging)

	Volum [ml]	Masse [g]	Masseprosent [w/w]
Metanol	2	1,552	6,11
Etanol	2	1,585	6,24
Propanol	25	19,828	78,03
Butanol	2	1,616	6,36
Pentanol	1	0,829	3,26
totalmasse		25,41	100

Tabell 7.1.1 propanolstandard 6, utveide mengder.

Standarder for blandinger;

For standarder, der man har store mengder av to stoffer, f.eks en S1 eller S2 prøve, *kan man* lage en standard der mengden av to stoffer er større enn de andre, d.v.s. større enn "forurensningene":

F.eks en 40/60% (w/w) eller 60/40% (w/w)blanding av metanol/etanol:

Eks; standard "Met/Et6

Stoff	Mengde [g]	Masseprosent [w/w]
Metanol	11,972	54,42
Etanol	8,004	36,38
Propanol ("forurensning")	0,815 (1 ml)	3,71
Butanol ("forurensning")	0,805 (1 ml)	3,66
Pentanol (internstandard)	0,404 (0,5 ml)	1,84
totalmengde	22,0	100

Tabell 7.1.2; standard Met/et6

Her brukes pipetter, og det er det nøyaktige masseforholdet som skal måles ut, selv om det brukes målepipetter. Tallene i tabellen er som man ser ca tall, masseprosenten blir deretter. Det er ikke så viktig å få standarden helt nøyaktig 40/60% m.h.p. metanol og etanol, men det er mer viktig å finne det nøyaktige forholdet mellom dem, ved regning, som vist i tabell 7.1.2.

7.2 prosedyre for klargjøring av prøver og standarder før analyse.

Når standardene er målt ut, skal de fortynnes; *Tilsett alltid intern standard til prøvene før du fortynner, om ikke må den lages på nytt.* Bruk 10 µl sprøyten og ta ut 10 µl prøve/standard, og overfør dette til et lite prøveglass, fortynn med 5 ml avionisert vann fra flaske. Bruk målepipetten. Det er veldig viktig å få ut all luft av sprøyten, slik at det kun er væske i sprøyten, før prøven injiseres i glasset, og fortynnes. Hvis det ikke utvises stor nøyaktighet her vil resultatene bli feil. Dette går på repeterbarhet i analysene, samt minimalisering av feil

På GC'en brukes den lille sprøyten på 1 µl. Mengden som injiseres avhenger av prøve/standard. Dette går på erfaring, i det en etter en tids analyser, vet hvilke mengder som må injiseres for å unngå overload. Mengdene som er injisert kan finnes ved å slå opp i analyseboken som er brukt sammen med gasskromatograf.

7.3 Beregning av innhold i prøver og standarder

Når standardene er kjørt i GC'en er det hensikten å bruke kromatogrammene til å finne de enkelte stoffers masse i prøvene. Dette gjøres ved å beregne *responsfaktoren* til hvert enkelt stoff i standardene. På den måten får man en indikasjon på f.eks hvordan etanol oppfører seg, eller hva slags utslag etanol gir i et kromatogram, om det analyseres *i en blanding* av forurensninger. Her er det underforstått at forurensningene er de andre alkoholene metanol, propanol, butanol, og intern standarden pentanol.

Man beregner responsfaktoren for hvert enkelt stoff mot intern standarden i standardprøven for hvert enkelt stoff i standarden; (Bruker etanol som eks i formel)

$$RF_{et} = \frac{m_{et} * A_{std}}{m_{std} * A_{et}} \quad (\text{fra formel 3 i kap 2.6})$$

Der m er massen, A er arealet fra kromatogrammet, et , står for etanol, og std for standard.

Med denne responsfaktoren (RF), kan en nå beregne massen av de forskjellige stoffene i hver prøve, i det vi kjenner responsfaktoren til hvert stoff fra de fire standardene, og vi kjenner arealene til de forskjellige stoffene i prøvene;

Foreligger det en prøve med f.eks mye etanol, brukes responsfaktoren til etanol, fra standarden, og arealene som fremkommer i kromatogrammet for prøven. Fra disse tallene beregnes massen til etanol i prøven fra samme formel;

$$m_{et} = \frac{RF_{et} * m_{std} * A_{et}}{A_{std}}$$

En går frem på samme måte med de andre stoffene, i det at en beregner massen til forurensningene, og deretter subtraherer de fra totalmassen. I alle prøvene fra kolonnen er totalmassen målt, det er trukket fra intern standard, og stoffene som ansees å være forurensninger. En sitter da igjen med massen på stoffet en vil vite masseprosenten på.

Kommentar;

Da en kurvene for responsfaktorene ikke kunne brukes er slike beregninger ikke utført på prøver fra kolonnen.

Det var meningen at, med responsfaktorene fra standardene kjent, skulle en bare behøve å beregne arealene fra prøvenes kromatogrammer med matlab programmet lagt ved i 7.8, og legge arealene samt responsfaktorer og totalmasse til prøven inn i et enkelt beregningsprogram. Dette beregningsprogrammet skulle da lages slik at masseinnholdet i vektprosent, til de forskjellige alkoholene i en prøve skulle komme opp på skjermen, om responsfaktorer, arealer av topper, samt totalmasse ble lagt inn. Et slikt beregningsprogram hadde da vært en utvidelse av matlab programmet i kap 7.8.

7.4 Prosedyre for tenning av Gasskromatograf

Kapitlene 7.4-7.7 er ment å være prosedyre for bruk av instrumentet for andre, derav skriveform.

Se figur A1

Gasskromatografen tennes normalt kun når en har byttet gassflasker, eller når en har vedlikeholdt instrumentet, som ved et kolonnebytte, eller ved rensing av detektor. Når alle gasstrømmer er justert med ventilhjulene, kan flammen på detektoren tennes.

1.:

Åpne ventilen for Hydrogen for maksimal gjennomstrømning.

2.:

Åpne "Make-Up" ventilen omtrent $1/4 - 1/2$ omdreining, og la den stå i denne posisjonen. Den må muligens justeres opp, eller ned senere. Ikke åpne ventilen helt, da kveles flammen.

3.:

Begynn å åpne luft (air) ventilen fra stengt posisjon, med veldig små skritt. Prøv å tenne med "ignition"-bryteren ved å holde den mot høyre. Skjer det ikke noe, skru luftventilen et lite skritt til, og prøv igjen.

Når det høres et smell, og potensiometeret (Signal B) på displayet viser økning, åpne ventilen for luft helt opp. *Dette må gjøres raskt.* Åpne deretter ventilen for Make-Up gass helt opp. *Her må man også være rask.*

Hvis signalet på displayet faller ned til 0 igjen, har man en "flame out", og gasskromatografen er ikke tent.

Dette skjer enten fordi det støkiometriske forholdet mellom luft og Oksygen, ikke er riktig (for sen justering av ventiler) eller ved at bæregassen (Make up), har kvalt flammen, eller har forstyrret det stokiometriske forholdet mellom hydrogen og oksygen som må til for å få de to stoffene til å reagere/brenne. Får man en "flame out" må man bare prøve igjen. Dette er en prøv og feil metode, og kan ta noe tid. Her må man være tålmodig, da dette er den eneste måten å tenne gasskromatografen på.

Hvis signalet på displayet viser en vedvarende verdi over 4, er gasskromatografen tent, og man kan starte å analysere prøver, etter den normale stabiliseringstiden for gasskromatografen ("conditioning time"). Denne stabiliseringstiden, er anbefalt å være minimum 5 timer, for at instrumentet skal være riktig kondisjonert. Det beste er å tenne gasskromatografen, og la den stå og gå over natten. Dette er også grunnen til at en aldri skrur av gasskromatografen når en er ferdig for dagen.

En annen måte for å se om gasskromatografen er tent, er å bruke et speil. Hold speilet på skrå over utblåsningen til detektoren. Dannes det kondens, er det et tegn på at flammen i detektoren er tent. Selve tenningsprosedyren står også utførlig forklart i den originale manualen til instrumentet, i kapitlene 4.6-4.7.

7.5 Kjøring av prøver og standarder på gasskromatograf

Sjekkliste før kjøring:

- Kontroller at ingen gassflasker er tomme. Da vil gasskromatografen være slukket, og det vil enten ikke være signal i displayet, eller signalet vil vise mellom 0 og ca 4 mA.
- Kontroller manometeret på hver gassflaske. Manometeret på reduksjonsventilene på gassflaskene skal vise 6 bar, hverken mer eller mindre. Kontroller også at det er nok gass på flaskene. Ved 10-15 bar flasketrykk, må flasken byttes, da de skal leveres med rest trykk.
- Kontroller manometrene (fig A3) på instrumentet, de skal stå på 150/200.
- Kontroller at det er signal på gasskromatografen, d.v.s. gå inn i menyen på displayet, og sjekk at ”**sign B**” er over 4 mA. Her kan også speilet brukes for å se om flammen i detektoren er tent.
- Kontroller at ovnen er stilt inn på riktige verdier;
 - Inj; 240 °C
 - Oven: 40 °C
 - Det; 250 °C
 - T_{final} 150 °C
- initial time; 1 min (2 min)
- temp rise; 10 °C/min (10 graders økning/min)*
- time final 2 min
- stab time 2 min

Bruk roll knappen, og menyvalgene under displayet til dette.

*Dette gir ca 11 minutters oppvarming når en prøve kjøres gjennom instrumentet

Åpne matlab, og bruk ”GCsignal” som arbeidsområde. Åpne Labview, og hent opp ”testGC.vi”. Signalmåleren/dataloggeren i Labview er nemlig gitt navnet ”testGC.vi”.

Injeksjon:

Mål ut med sprøyten fra 1 µl og nedover. Mengden som injiseres varierer fra prøve til prøve, og standard til standard også, i noen tilfeller. Denne metoden brukes for å se hvilken injisert mengde som er nødvendig for å få et sterkt nok signal, samtidig som signalet ikke blir for sterkt, slik at det oppstår ”overload” på detektoren
Her må en prøve og feile, eller bruk erfaringstall fra analysebok.

Injiser prøven i injeksjonsport nærmest fronten på instrumentet, *og gjør dette likt hver gang!*
Injeksjonen bør gjøres likt hver gang fordi det er ønskelig med god repeterbarhet på analysene. Trykk ”start” på gasskromatografen, og start øverst til venstre i frontpanelet på PC displayet. Det kan være hensiktsmessig å notere ned retensjonstidene i analysen, men dette er

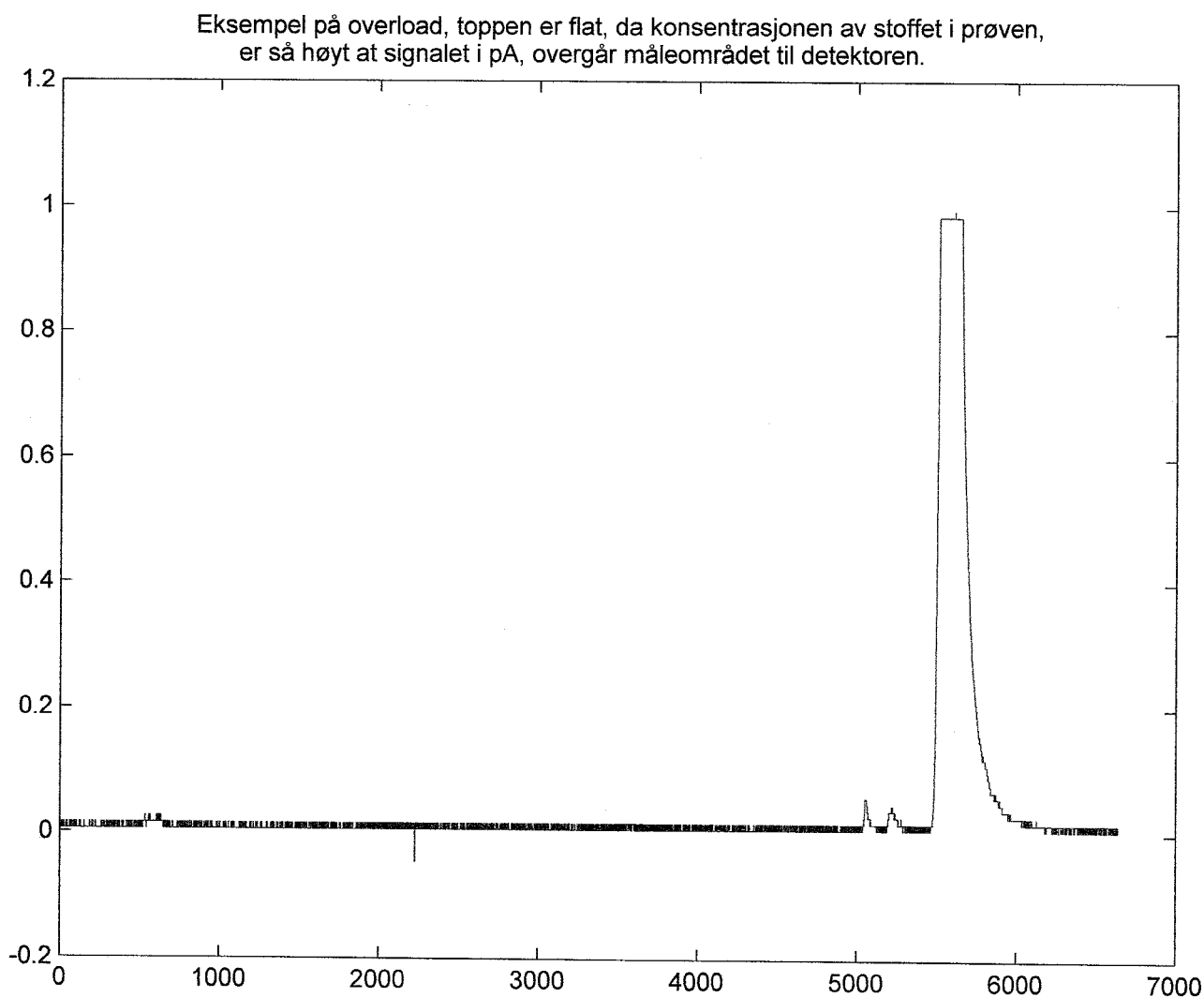
ikke så ekstremt viktig, da stoffene i prøven er kjent, og det kun vil vises 5 konsekutive topper.

Kjøring:

Som nevnt er ikke retensjonstidene, eller tiden det tar før et stoff vises som en topp, eller hvor lenge stoffet er "holdt igjen" i gasskromatograf-kolonnen, så veldig viktig. Årsaken er at prøvene inneholder 5 stoffer som er kjent, og kun disse 5. Det er kun mengdene man er interessert i å måle, ikke kvaliteten. Ved kvantitative målinger vil retensjonstid, være av større betydning.

Det er viktig å merke seg på PC'en hvordan toppene ser ut mens de plottes i Labview. Dette kommer nemlig ikke så godt frem, når kromatogrammene hentes inn i Matlab, om en ikke zoomer inn toppene veldig mye.

Av den grunn er det derfor viktig å følge med på hvordan toppene ser ut. Starter en topp veldig bratt, for så å flate ut, før den igjen synker bratt, har vi en såkalt "overload" av detektoren. Se figuren under



Figur A5

Med "overload" menes at mengden stoff i prøven er så stort/konsentrasjonen så høy at detektoren ikke klarer å detektere alt, den overbelastes m.a.o. Detektoren "stopper" å detektere, når signalstyrken overgår måleområdet til detektoren, samtidig som tiden går. Dette vises som en flat linje i kromatogrammet. Når signalet som stoffet genererer igjen faller nedover, inn i detektorens måleområde, faller kurven brått, som vist på figuren. Detektoren måler ionestrømmen i prøven. D.v.s. prøven ioniseres/eksiteres i flammen, og detektoren måler strømmen når elektronene i prøven faller tilbake til grunntilstanden. Herav navnet FID-detektor: **F**lame **I**onization **D**etector.

Av denne grunn må en prøve seg frem med mengdene en injiserer til en har et kompromiss mellom høyt nok utslag, og ingen overload.

Alle topper vil som regel komme innenfor en periode på ca 7 min på gasskromatografen. Ved nye prøver *kan* det være hensiktsmessig å kjøre lenger. Det bemerkes at gasskromatografen deler inn minuttene i 100, og ikke 60, slik at en retensjonstid på f.eks.: 5.78 min. ikke er uvanlig.

Når så alle toppene er kjørt, trykkes det på stoppknappen på PC-skjermen, for å stoppe logging. Deretter trykkes stopp på gasskromatografen, for å stoppe måling, og temperaturstigningen til ovnen. Deretter trykkes stoppknappen på gasskromatografen en gang til, for å resette gasskromatografen til starttemperaturen. "Not ready" vises i displayet, deretter "stab.time". Når displayet viser "ready" kan en injisere en ny prøve og starte på nytt. Nedkjølingen tar normalt om lag 10 min. Dette igjen avhenger av hvor lenge gasskromatografen er kjørt. Glemmer man å stoppe gasskromatografen, vil den varmes opp til 300° C, hvor temperaturvernet slår inn. Jo varmere kolonnen er jo lengre tid tar kjølingen, og jo lenger må en vente med å starte ny analyse. Vær altså nøye med å stoppe gasskromatografen, og ikke bare signal-loggeren.

7.6 Analyse av kromatogrammene

Når alt er stoppet, hentes signalfilen inn i matlab, hvor den lastes inn og lagres som en matlab fil.

Vær nøye med å notere filnavnet på analysen, slik at du senere vet hva som er hva!

Når Matlab er åpnet, og det er navigert frem til riktig mappe på datamaskinen, henter man inn aktuell analysefil, og lagrer denne:

```
"Save signaltestxxx as signaltestxxx"
```

Deretter må filen hentes inn i arbeidsmappen som brukes.

```
Load signaltestxxx
```

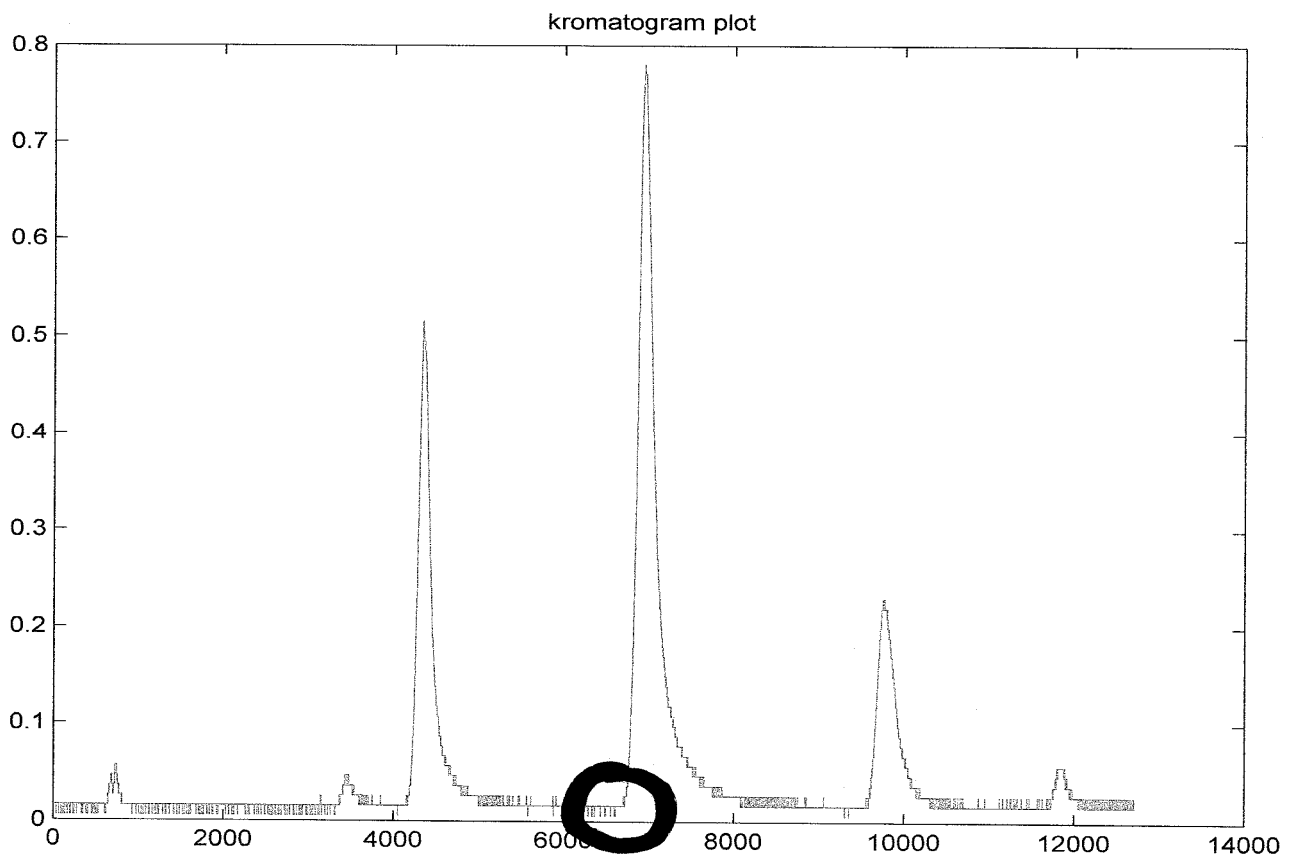
Deretter plottes filen;

```
plot(signaltest42(:,1))
```

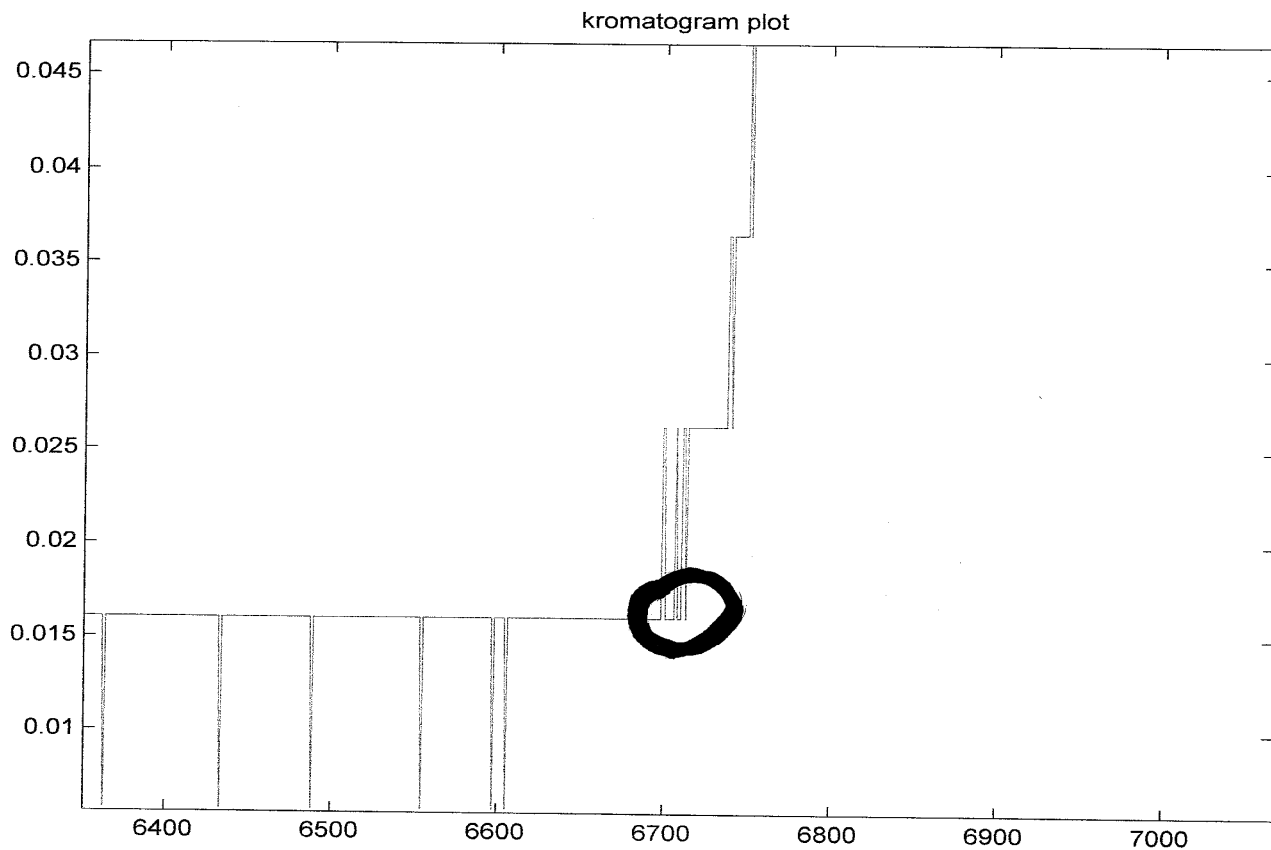
Nå kommer det frem et bilde av kromatogrammet i Matlab.

Forstør opp kromatogram, les av toppenes start, og toppenes slutt. Dette gjøres ved å legge musmarkøren på ønsket område, og trykke pluss (zoom) i menylinjen øverst på figurfilen.

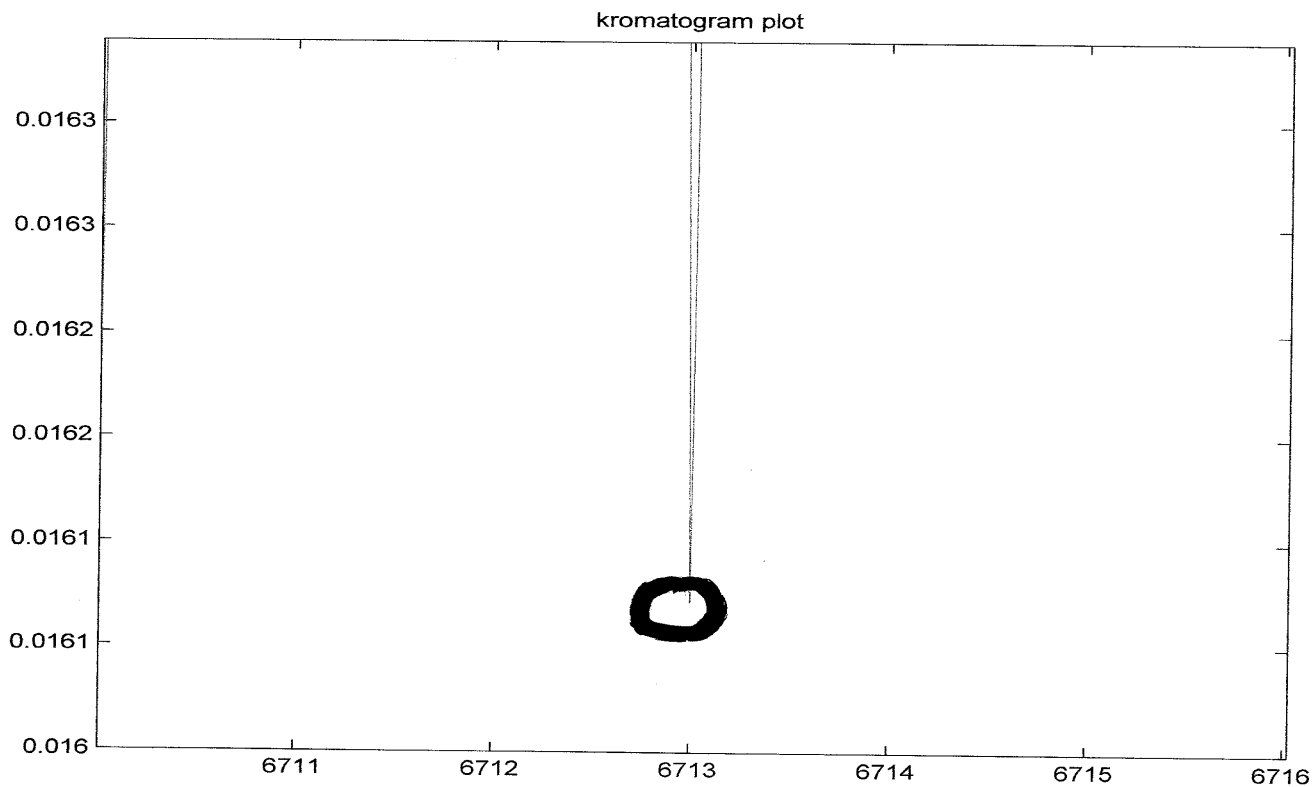
Deretter trykker du på ønsket område på kromatogrammet, til du kan lese av nøyaktig hvor toppen begynner. Se de figurene bildene nedenfor



Figur A6



Figur A7



Figur A8

Det er viktig at toppene leses av på samme måte hver gang, leses det av ulikt, d.v.s linjen i midten i ringen på fig A7, og den til høyre ved neste kjøring, vil man få forskjellige arealer, om man regner på samme kromatogram. Her må man lese av likt hver gang, og zoome helt inn til en får et bilde som det i fig A8.

Noter start og stopp verdi på hver topp; pas,paf o.s.v., se nedenfor

Legg start og stoppverdier inn i matlabprogram.

Programmet gir arealer i følgende rekkefølge: Metanol, etanol, propanol, butanol og pentanol

Arealene settes opp i tabell, og massene beregnes ut fra arealene som vist i kap 7.3. I dette prosjektet er beregningene gjort i Excel, for enkelthets skyld.

7.7 Analyse av data

Signalfilen plottes i matlab, og en går inn på hver topp i kromatogrammet, og henter ut start og stopp for hver topp.

Når dette gjøres er det ekstremt viktig at man er meget konsekvent med å lese av hvert kromatogram på samme måte. Som kan sees i fig A, er det tre "bunnpunkter" ved baselinjen der toppen starter. I dette prosjektet er det konsekvent valgt det høyre av de tre "bunnpunktene" på hver eneste kromatogramtoppsom er analysert. Dataene blir feil, om det velges forskjellig start/stopp punkt i forskjellige analyser.

Dette går på repeterbarhet. Gjøres det likt, vil man minske sannsynligheten for varierende resultater, samtidig som eventuelle feil, vil være systematiske, og rimelig like i alle analyser. Selv om resultatet kanskje ikke blir helt nøyaktig, vil allikevel feilen være den samme i alle analyser.

Fra avlesning vil en få ti verdier for start og stopp. Disse legges inn som en matrise i matlab programmet "gcarea", som vil gi verdier for arealet av toppene i et kromatogram. "GCarea" er beregningsprogrammet for arealene. Her må en gå inn i matlabfilen, og legge inn signalfilen en har brukt til å finne aktuelle topper med, samt ovenfor nevnte matrise. Programmet integrerer nemlig toppene fra aktuelle signaler.

Ikke bland topper fra et kromatogram, med signalfiler fra et annet!

Når en har arealet fra toppene, samt responsfaktoren for hvert stoff/topp, kan en beregne massen i prøven, ut i fra totalmasse, og massen til intern standarden. En beregner massen til forurensningene, stoffene som ikke er destillert av i Kaibel kolonnen på aktuelt trinn, og subtraherer internstandard, og forurensninger fra totalmassen. Da skal restvære massen til hovedkomponenten på aktuelt trinn i Kaibelkolonnen.

7.8 Beregningsprogram for arealer

Det er utviklet et enkelt Matlab program, som integrerer opp arealene under toppene på kromatogrammene. Etter at en analyse er kjørt, går en inn på kromatogrammet, og finner ved hvilke verdier toppene starter, og slutter på. Deretter legges start, og stopp verdi for hver topp inn i Matlab- programmet, i form av en matrise (øverste linje i program). For at alt skal bli riktig under beregningen, er det viktig at man hver gang bruker editoren i Matlab, og i editoren legger inn hvilken analyse man ønsker arealberegning på. I linje 2 og 3 i programmet legges aktuell analyse inn. Dette gjøres manuelt ved hver ny prøve/standard. Deretter lastes/loades den lagrede analysefilen inn i matlab. Så kjøres programmet;

```
function [aa,ab,ac,ad,ae] =gcarearea(pas,paf,pbs,pbf,pcs,pcf,pds,pdf,pes,pef)
load signaltest228
signal = signaltest228;
signal = signal-0.0161; % Baselinje korreksjon
```

```
peaka = signal(pas:paf,1);
peakb = signal(pbs:pbf,1);
peakc = signal(pcs:pcf,1);
peakd = signal(pds:pdf,1);
peake = signal(pes:pef,1);
```

```
% beregn areal under kurve
dt = 1;
```

```
na = size(peaka,1);
ya = peaka;
% beregn areal ved å legge til små arealer
da = zeros(na-1,1);
for j=1:na-1
    da(j) = ((ya(j)+ya(j+1))/2) *dt;
end
aa = sum(da);
```

```
nb = size(peakb,1);
yb = peakb;
% beregn areal ved å legge til små arealer
db = zeros(nb-1,1);
for j=1:nb-1
    db(j) = ((yb(j)+yb(j+1))/2) *dt;
end
ab = sum(db);
```

```
nc = size(peakc,1);
yc = peakc;
% beregn areal ved å legge til små arealer
dc = zeros(nc-1,1);
for j=1:nc-1
    dc(j) = ((yc(j)+yc(j+1))/2) *dt;
end
ac = sum(dc);
```

```
nd = size(peakd,1);
yd = peakd;
% beregn areal ved å legge til små arealer
```

```
dd = zeros(nd-1,1);
for j=1:nd-1
    dd(j) = ((yd(j)+yd(j+1))/2) *dt;
end
ad = sum(dd);

ne = size(peake,1);
ye = peake;
% beregn areal ved å legge til små arealer
de = zeros(ne-1,1);
for j=1:ne-1
    de(j) = ((ye(j)+ye(j+1))/2) *dt;
end

ae = sum(de);

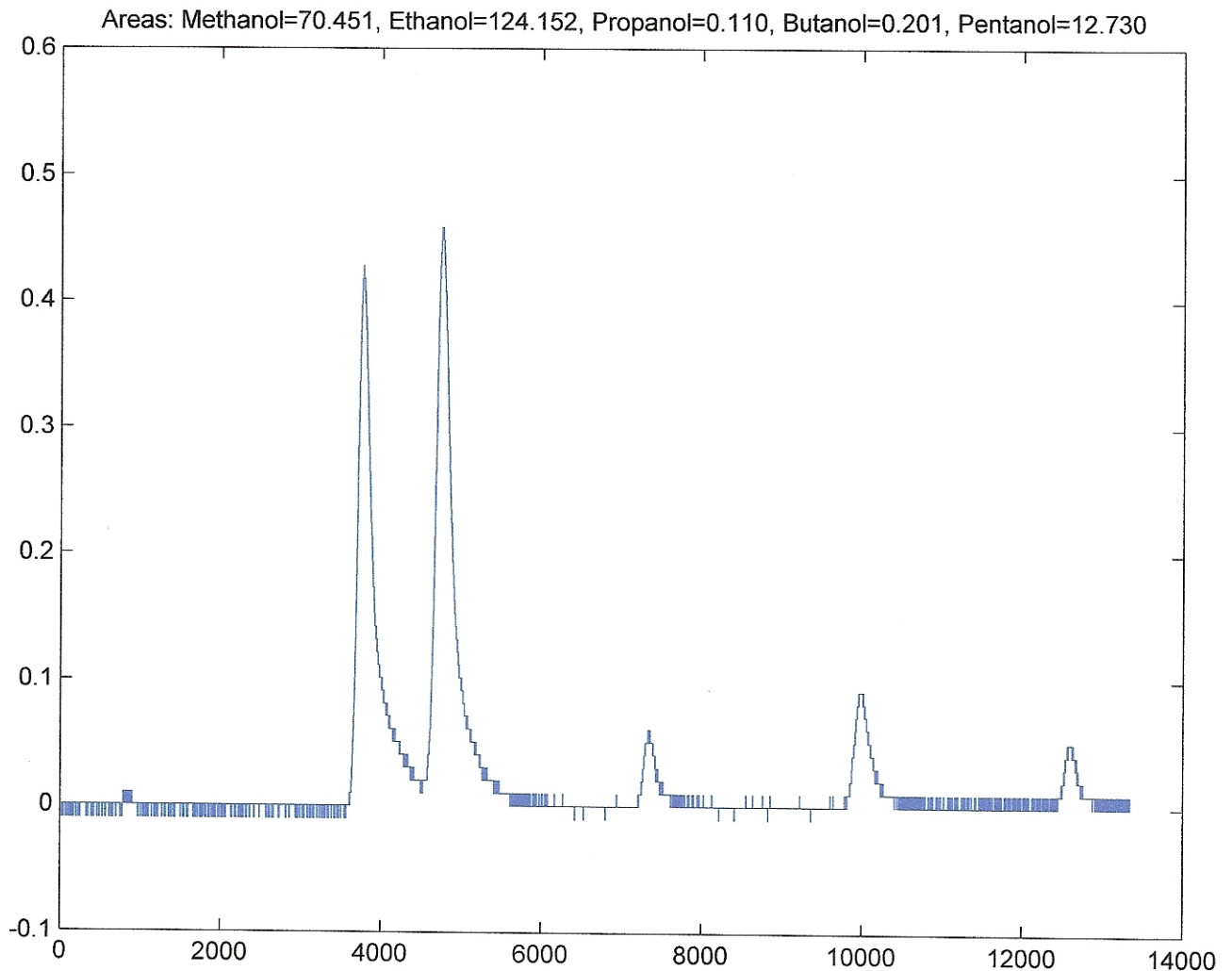
plot(signal(:,1))
titlestr = sprintf('Areas: Methanol=%3f, Ethanol=%3f, Propanol=%3f, Butanol=%3f, Pentanol=%3f',
aa, ab, ac, ad, ae);
title(titlestr)
```

Forklaring: I øverste linje i scriptet, angir pas, og paf start og stopp for den første toppen. Pbs, og pbs, start og stopp på den neste. Skriver en inn kommandoen nedenfor, hvor start og stopp på alle toppene er angitt, som i parentesen til høyre under;

```
[aa,ab,ac,ad,ae]=gcareas(3041,3895,3962,4947,5940,6354,7732,8523,9993,10347)
```

kommer følgende opp på skjermen:

```
aa =
70.4515
ab =
124.1520
ac =
0.1103
ad =
0.2013
ae =
12.7303
```



Figur 7.8.1

Her kan en enkelt lese av arealene på toppene øverst i skjermbildet, og beregne de forskjellige massene i prøvene (kap 7.3), når en har beregnet responsfaktorene fra standardene. Denne figuren gir ikke et bra bilde av arealene til toppene, da en kan se de to første toppene, flyter sammen. Sammenflytningen *kan* forklares ved "tailing" Dette er bare en illustrasjon på hva som kommer frem på PC-skjermen når en kjører Matlab programmet.

7.9 Standarder

Utveide standarder

	Metanol [g]	Etanol [g]	Propanol [g]	Butanol[g]	Pentanol [g]	
Metanolstandard 6	19,737	1,538	1,582	1,616	0,815	
Etanolstandard 6	1,544	19,631	1,588	1,621	0,817	
Propanolstandard 6	1,552	1,585	19,828	1,616	0,829	
Butanolstandard 6	1,548	1,579	1,589	19,983	0,821	
Et/prop 6*	1,548	24,168	16,007	1,62	0,809	
Prop/et 6**	1,548	16,131	24,116	1,634	0,807	
Et/met 6***	16,002	24,062	1,599	1,619	0,82	
Met/et 6****	11,972	8,004	0,815	0,805	0,404	

* ca forhold Etanol/Propanol 60/40

** ca forhold Propanol/Etanol 60/40

*** ca forhold Etanol/Metanol 60/40

****ca forhold Metanol/etanol 60/40

7.9.1 verdier avlest fra kjørte standarder

Disse verdiene er brukt til å beregne arealene for hvert stoff i prøve/standard, og er lagt manuelt inn i Matlab programmet, for hver standard som er kjørt gjennom gasskromatografen.

Metanolstandard 6												
Signalfil/injisert mengde	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol	
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	Stopp	
signaltest 186/0,8	janmet 6.2	4171	5104	5160	5848	8103	8870	11564	12218	14416	14870	
signaltest 187/0,8	janmet 6.3	4406	5288	5417	6058	8316	8984	11771	12404	14647	15106	Ikke ol
signaltest 188/0,8	janmet 6.4	4238	5105	5199	5887	8129	8759	11591	12233	14490	14956	
Etanolstandard 6												
Signalfil/injisert mengde	figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol	
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	Stopp	
signaltest 191/0,7	janet 6.3	4519	4900	5404	6561	8362	8876	11814	12400	14659	15047	
signaltest 192/0,65	janet 6.4	4532	4886	5392	6521	8265	8803	11660	12233	14531	14879	
signaltest 193/0,6	janet 6.5	4034	4351	4912	6074	7857	8429	10848	11399	13228	13596	Flat topp
signaltest 194/0,6	janet 6.6	3825	4150	4709	5770	7651	8149	10116	10586	12119	12422	Flat topp
signaltest 195/0,6	janet 6.7	2468	2741	3144	3828	4719	5043	6822	7249	9005	9347	
Propanolstandard 6												
Signalfil/injisert mengde	figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol	
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	Stopp	
signaltest 196/0,9	janprop 6.1	4314	4771	5165	5752	7886	9538	11254	11876	13519	13819	ol
signaltest 198/0,75	janprop 6.3	3175	3383	3670	4044	4996	5426	5758	5983	6991	7274	ikke ol
signaltest 211/0,45	Janprop 6.8	3032	3194	3663	4038	5553	6400	8202	8746	10192	10484	
signaltest 212/0,4	Janprop 6.9	4358	4675	5299	5698	8070	9252	11437	11934	13607	13885	
signaltest 213/0,4	Janprop6.10	3177	3458	4074	4424	6595	7637	9735	10572	11886	12152	
signaltest 214/0,4	Janprop6.11	3111	3339	3795	4045	5897	6809	7657	8381	9834	10183	
signaltest 215/0,4	Janprop6.12	3660	3973	4587	4961	6906	7997	9585	10012	11477	11784	
signaltest 216/0,35	Janprop6.13	3765	4058	4696	5073	6839	7808	9769	10201	11980	12261	

signaltest 217/0,35	Janprop6.14	3506	3670	4238	4503	6317	7414	9567	10087	11886	12238	
signaltest 218/0,35	Janprop6.15	3445	3685	4169	4438	6339	7210	8300	8566	9782	10044	
signaltest 219/0,35	Janprop6.16	3580	3841	4406	4763	6263	7332	8903	9167	9847	10098	
signaltest 220/0,35	Janprop6.17	4043	4240	4825	5128	6980	7913	8958	9245	10235	10513	
Butanolstandard 6												
Signalfil/injisert mengde	figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol	
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	Stopp	
signaltest 202/0,45	Janbut 6.2	1503	1634	1880	2029	2918	3173	3965	4396	4941	5032	
signaltest 203/0,45	Janbut 6.3	4199	4512	5132	5526	7994	8451	11354	12390	13638	13942	
signaltest 205/0,45	Janbut 6.5	2783	3034	3690	4038	6163	6632	8589	9551	10186	10556	
signaltest 206/0,45	Janbut 6.6	3676	3934	4607	5006	6841	7211	9963	11001	12677	13124	Sjekk graf
signaltest 208/0,45	Janbut 6.8	3391	3550	4129	4432	6412	6778	9160	10094	11434	11801	reserve
MetEt 6												
Signalfil/injisert mengde	figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol	
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	Stopp	
signaltest 225/0,8	Metet 6.3	3343	3864	3936	4615	6042	6442	8578	9254	10871	11214	X
signaltest 226/0,8	Metet 6.4	3623	4392	4532	5503	7386	7887	10254	10871	12341	12716	X
signaltest 227/0,8	Metet 6.5	3041	3895	3962	4947	5990	6354	7732	8523	9993	10347	X
signaltest 228/0,8	Metet 6.6	3614	4494	4522	5622	7217	7637	9813	10434	12441	12904	
signaltest 229/0,8	Metet 6.7	4418	5307	5337	6547	8332	8850	11539	12104	14070	14497	
signaltest 231/0,8	Metet 6.9	3727	4573	4646	5629	7296	7871	10375	10945	12823	13263	
signaltest 230/0,8	Metet 6.8	3950	4723	4742	5702	7229	7586	10049	10675	12615	13085	reserve
Merk at det på denne	standarden	er 60%	Metanol	og 40%	Etanol	allikevel	får	etanol	høyere	topp		
EtMet6												
Signalfil/injisert mengde	figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol	
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	Stopp	
signaltest 232/0,8	Etmet 6.2	3445	4041	4097	4746	6230	6707	9226	9820	11768	12260	
signaltest 233/0,8	Etmet 6.3	3774	4416	4560	5592	7221	7769	10679	11289	13495	13971	
signaltest 234/0,8	Etmet 6.4	4329	4981	5219	6349	7964	8480	11229	11826	14082	14559	
signaltest 260/0,8	Etmet 6.5	2855	3305	3346	4166	5002	5405	6760	7610	9223	9464	XX
EtProp6												
Signalfil/injisert mengde	figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol	
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	Stopp	
signaltest 237/0,65	Etprop 6.3	3078	3246	3806	4411	5802	6729	8235	8739	10303	10698	
signaltest 238/0,7	Etprop 6.4	3668	3884	4467	5372	6620	7668	9689	10406	12242	12631	
signaltest 239/0,65	Etprop 6.5	3200	3358	3767	4227	5306	5939	7381	7772	9315	9549	
signaltest 240/0,65	Etprop 6.6	3734	3913	4403	5148	6315	7285	9177	9581	10780	11047	
signaltest 241/0,65	Etprop 6.7	3069	3286	3802	4538	6084	7044	8923	9492	11502	11873	
PropEt6												
Signalfil/injisert mengde	figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol	
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	Stopp	
signaltest 242/0,7	propet 6.1	1687	1931	2555	3499	5226	6399	8070	8770	10586	10992	
signaltest 244/0,7	propet 6.3	3362	3620	4121	4681	6191	7280	8781	9300	10508	10861	
signaltest 245/0,7	propet 6.4	3774	3945	4359	4715	6016	7230	8898	9371	11149	11512	
signaltest 247/0,7	propet 6.6	4442	4695	5170	5999	7831	9114	11232	11816	13806	14203	

Merknad: ol= overload på en eller flere topper.

X= Ikke skille mellom metanol- og etanoltopp, samt veldig høy butanoltopp

XX= Ikke skille mellom metanol- og etanoltopp

7.9.2 Beregnede masseprosent, arealer og responsfaktorer for alle standarder, beregnet fra tabell 7.9.1

Injiserte mengder er utelatt i tabellene under, de er angitt i tabellen over (7.9.1). *Røde sifre, samt kryss, angir at disse verdiene er brukt til å beregne en gjennomsnittlig responsfaktor for i tabellene 3.4.1-3.4.4. Verdiene som fremkommer i tabellene 3.4.1-3.4.4, er snittverdier av verdiene som er merket i denne tabellen.*

Responsfaktoren skal normalt sett synke fra metanol mot etanol mot propanol til butanol. Der responsfaktoren synker, for så å øke, er analyseresultatet ikke markert, og ikke tatt med i videre beregninger.

Metanolstandard 6

		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Totalmasse
Masse [g]		19,737	1,538	1,582	1,616	0,815	25,288
Masseprosent [W/W]		78,05	6,06	6,26	6,39	3,22	100
		Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal	
Signaltilfil	Prøve						
Signaltest 186	Janmet 6.2	149,0097	24,3909	24,1338	31,0476	16,0094	
Signaltest 187	Janmet 6.3	152,083	21,635	24,29	30,238	16,244	
Signaltest 188	Janmet 6.4	148,286	25,665	24,556	31,507	16,305	
Responsfaktor		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol		
Signaltest 186	Janmet 6.2	2,6018607	1,2386424	1,2876511	1,0224233		X
Signaltest 187	Janmet 6.3	2,5866391	1,416885	1,2981184	1,0651816		X
Signaltest 188	Janmet 6.4	2,6628345	1,1988870	1,2888787	1,0261184		

Etanolstandard 6

		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Totalmasse
Masse [g]		1,544	19,631	1,588	1,621	0,817	25,201
Masseprosent [W/W]		6,13	77,90	6,30	6,43	3,24	100
Signalfil	Prøve	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal	
Signaltest 193	Janet 6.5	6,983	193,848	17,912	20,563	10,202	
Signaltest 194	Janet 6.6	7,126	185,779	17,445	18,73	7,809	
Signaltest 195	Janet 6.7	5,73	145,203	9,867	15,806	9,245	
Responsfaktor		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	
Signaltest 193	Janet 6.5	2,7610134	1,2645743	1,1070562	0,9843732		X
Signaltest 194	Janet 6.6	2,0709749	1,0099948	0,8700067	0,8272153		
Signaltest 195	Janet 6.7	3,0491411	1,5298600	1,8211689	1,1605020		X

Propanolstandard 6

		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Totalmasse
Masse [g]		1,552	1,585	19,828	1,616	0,829	25,41
Masseprosent [W/W]		6,11	6,24	78,03	6,36	3,26	100
Signaltilfil	Prøve	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal	
Signaltest 196	Janprop 6.1	9,802	18,737	345,56	29,836	12,232	
Signaltest 198	Janprop 6.3	4,183	10,436	111,565	10,247	9,736	
Signaltest 211	Janprop 6.8	2,686	9,733	145,463	22,117	7,106	
Signaltest 212	Janprop 6.9	4,659	8,897	170,67	17,415	6,291	
Signaltest 213	Janprop 6.10	5,587	10,009	170,98	78,152	5,833	
Signaltest 214	Janprop 6.11	4,213	6,852	155,542	122,432	7,93	
Signaltest 215	Janprop 6.12	4,659	8,265	161,081	15,001	7,136	
Signaltest 216	Janprop 6.13	4,374	8,296	141,668	13,176	5,812	
Signaltest 217	Janprop 6.14	2,604	6,036	135,661	22,347	7,328	
Signaltest 218	Janprop 6.15	3,846	5,985	104,081	10,154	5,058	
Signaltest 219	Janprop 6.16	3,702	6,941	135,407	7,606	4,702	
Signaltest 220	Janprop 6.17	3,266	6,79	136,196	8,91	5,343	

Propanolstandard 6 forts

Responsfaktor		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	
Signaltest 196	Janprop 6.1	2,336253476	1,248165435	0,846639227	0,799178331	
Signaltest 198	Janprop 6.3	4,357424661	1,783697612	2,087262041	1,85212654	
Signaltest 211	Janprop 6.8	4,952863752	1,395896492	1,168414782	0,626304902	(X)
Signaltest 212	Janprop 6.9	2,527924862	1,351919495	0,881631049	0,40417894	
Signaltest 213	Janprop 6.10	1,954566682	1,114233017	0,815964085	0,145491863	
Signaltest 214	Janprop 6.11	3,52386218	2,212740929	1,219410381	0,126259792	
Signaltest 215	Janprop 6.12	2,867472868	1,650770577	1,05958281	0,927302555	X
Signaltest 216	Janprop 6.13	2,487619848	1,339465704	0,981246773	0,859862176	
Signaltest 217	Janprop 6.14	5,268435496	2,321191468	1,291977131	0,639223978	
Signaltest 218	Janprop 6.15	2,462105915	1,615806706	1,162336159	0,971020708	X
Signaltest 219	Janprop 6.16	2,377844206	1,295195469	0,830550202	1,205072372	
Signaltest 220	Janprop 6.17	3,062712141	1,504492877	0,938307529	1,168945588	

Butanolstandard 6

		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Totalmasse
Masse [g]		1,548	1,579	1,589	19,983	0,821	25,52
Masseprosent [W/W]		6,07	6,19	6,23	78,30	3,22	100
Signalfil	Prøve	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal	
Signaltest 202	Janbut 6.2	1,892	3,665	7,137	90,487	1,914	
Signaltest 203	Janbut 6.3	4,425	9,162	13,38	225,836	6,382	
Signaltest 205	Janbut 6.5	3,57	7,94	11,392	203,201	8,327	
Signaltest 206	Janbut 6.6	3,733	8,784	10,436	208,254	10,088	
Signaltest 208	Janbut 6.8	2,35	7,982	10,324	189,36	7,96	
Responsfaktor							
		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol		
Signaltest 202	Janbut 6.2	1,9074299 63	1,0044005 16	0,5190473 48	0,5148411 77		X
Signaltest 203	Janbut 6.3	2,7193889 22	1,3396936 08	0,9231694 55	0,6878300 7		
Signaltest 205	Janbut 6.5	4,3979283 31	2,0170052 8	1,4147162 06	0,9974250 13		X
Signaltest 206	Janbut 6.6	2,6713222 55	2,1990990 55	3,6044978 14	2,2901080 76		Sjekk kroma
Signaltest 208	Janbut 6.8	3,3483003 18	1,9095603 56	2,8750065 28	1,9873258 39		X

Met/et 6

		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Totalmasse
Masse [g]		11,972	8,004	0,815	0,805	0,404	22
Masseprosent [W/W]		54,42	36,38	3,70	3,66	1,84	100
Signaltilfil	Prøve	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal	
Signaltest 225	Met/et 6.3	90,739	72,414	10,588	38,253	8,511	
Signaltest 226	Met/et 6.4	103,59	116,977	13,888	22,528	8,846	
Signaltest 227	Met/et 6.5	105,748	114,958	9,016	52,947	8,439	
Signaltest 228	Met/et 6.6	107,409	122,294	11,036	22,772	10,852	
Signaltest 229	Met/et 6.7	106,134	122,667	13,908	20,042	9,976	
Signaltest 231	Met/et 6.9	107,236	119,881	14,039	18,544	10,608	
Signaltest 230 (res)	Met/et 6.8	103,314	100,526	9,621	22,629	10,887	
Responsfaktor							
		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol		
Signaltest 225	Met/et 6.3	2,77953 3706	2,31893 3366	1,6215968 85	0,4433325 36		
Signaltest 226	Met/et 6.4	2,53054 7216	1,49820 8203	1,2849418 4	0,7824179 63		
Signaltest 227	Met/et 6.5	2,36485 3096	1,45437 8689	1,8878044 24	0,3175880 44		
Signaltest 228	Met/et 6.6	2,99018 33	1,75804 6467	1,9836924 34	0,9495615 6		
Signaltest 229	Met/et 6.7	2,78539 7947	1,61121 8394	1,4469982 37	0,9918132 32	X	
Signaltest 231	Met/et 6.9	2,93142 136	1,75310 8797	1,5243109 89	1,1398418 75	X	
Signaltest 230 (res)	Met/et 6.8	3,12272 9669	2,14563 3473	2,2827810 14	0,9586440 38		

Et/met 6

		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Totalmasse
Masse [g]		16,002	24,062	1,599	1,619	0,82	44,102
Masseprosent [W/W]		36,28	54,56	3,63	3,67	1,86	100
Signalfil	Prøve	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal	
Signaltest 232	Et/met 6.2	41,925	117,817	13,838	22,06	11,422	
Signaltest 233	Et/met 6.3	48,513	129,145	13,601	18,95	11,035	
Signaltest 234	Et/met 6.4	52,967	161,289	12,878	18,93	11,239	
Signaltest 260	Et/met 6.5	37,327	115,452	9,1	39,43	8,544	
Responsfaktor							
		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol		
Signaltest 232	Et/met 6.2	5,31654 505	2,84480 2139	1,6095461 77	1,0222794 82		X
Signaltest 233	Et/met 6.3	4,43889 2417	2,50733 6431	1,5821079 33	1,1497306 78		X
Signaltest 234	Et/met 6.4	4,14078 5266	2,04475 2708	1,7018209 35	1,1722225 01		X
Signaltest 260	Et/met 6.5	4,46682 1179	2,17158 908	1,8308571 43	0,4278262 81		

Et/prop 6

		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Totalmasse
Masse [g]		1,548	24,168	16,007	1,62	0,809	44,152
Masseprosent [W/W]		3,51	54,74	36,25	3,67	1,83	100
Signalfil	Prøve	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal	
Signaltest 237	Et/prop 6.3	1,799	61,688	85,519	13,154	8,041	
Signaltest 238	Et/prop 6.4	3,062	119,338	126,438	36,794	8,204	
Signaltest 239	Et/prop 6.5	2,278	39,044	66,681	10,395	4,692	
Signaltest 240	Et/prop 6.6	2,461	104,686	116,105	11,567	5,567	
Signaltest 241	Et/prop 6.7	3,204	84,648	118,236	21,051	7,868	
Responsfaktor							
		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol		
Signaltest 237	Et/prop 6.3	8,552662 48	3,894050 35	1,8604108 84	1,2241051 29		X
Signaltest 238	Et/prop 6.4	5,126758 971	2,053709 855	1,2838357 28	0,4464935		
Signaltest 239	Et/prop 6.5	3,941184 067	3,590011 915	1,3922503 08	0,9038575 76		X
Signaltest 240	Et/prop 6.6	4,328446 384	1,588637 486	0,9487061 63	0,9637557 42		
Signaltest 241	Et/prop 6.7	4,698879 182	2,776769 565	1,3166672 88	0,7484419 35		X

Prop/et 6

		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Totalmasse
Masse [g]		1,548	16,131	24,116	1,634	0,807	44,236
Masseprosent [W/W]		3,50	36,47	54,52	3,69	1,82	100
Signaltilfil	Prøve	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal	
Signaltest 242	Prop/et 6.1	3,856	99,074	139,705	36,78	8,672	
Signaltest 244	Prop/et 6.3	3,784	57,867	193,902	23,805	7,787	
Signaltest 245	Prop/et 6.4	2,482	34,053	197,465	15,968	7,776	
Signaltest 247	Prop/et 6.6	3,682	81,22	199,818	19,767	8,448	
Responsfaktor							
		Metanol	Etanol	Propanol	Butanol		
Signaltest 242	Prop/et 6.1	4,31399528	1,749634478	1,854979267	0,477404009		
Signaltest 244	Prop/et 6.3	3,947448462	2,689843194	1,200106054	0,662339272		X
Signaltest 245	Prop/et 6.4	6,009687595	4,564451849	1,176787002	0,986016643		X
Signaltest 247	Prop/et 6.6	4,401163906	2,079115789	1,263429572	0,865349726		X

Responsfaktorene som er brukt er merket med rødt, eller, med rødt kryss i margen.
 Responsfaktoren til internstan darden pentanol er satt lik 1,
 For standarder av rene alkoholer, der en alkohol er hovedbestanddel, f.eks butanolstandard, vil responsfaktoren til hovedkomponent være størst, og

7.9.3 verdier avlest fra kjørte prøver fra kaibelkolonne

For uttak på Kaibelkolonne, se figur 14 i kap 3.4

Føde, 4. jan											
Signalfil	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp
Signaltest 250	føde 4.12	4125	4615	4994	5826	7792	8967	11116	12100	13940	14354
Signaltest 251	føde 4.13	3628	4071	4457	5389	7079	8305	10129	10945	12456	12881
Signaltest 253	føde 4.15	4282	4730	5138	6200	7822	8860	10075	10707	11371	11663
signaltest 256	føde 4.18	3289	3672	3981	4851	6049	6877	8071	8529	9271	10105
S2, t=10000 log10.dat 04.jan											
Signalfil	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp
signaltest 259	S20401.3	3007*	3014*	3538	4237	5691	6862	8437	9590	11102	11335
signaltest 261	S20401.4	3893*	3908*	4314	4687	5759	6719	7629	8406	9434	9639
signaltest 266	S20401.9	3337*	3343*	3859	4369	5589	6535	7984	8834	10300	11017
S1, t = 10150 log 10.dat 04.jan											
Signalfil	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp
signaltest 268	S10401.2**	3463	3917	4159	5488	6488	7609	9537 spor	9544 spor	11794	12077
signaltest 271	S10401.5**	2296	2691	2925	4051	5106	6107	8254 spor	8259spor	10483	10638
signaltest 272	S10401.6**	2935	3342	3576	4621	5304	6148	7743 spor	7745 spor	9155	9337
S2, t = 12200 log 10.dat 04.jan											
Signalfil	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp
signaltest 284	S20401t.12.4	2301*	2357	2738	3220	4393	5499	6753	7607	8444	9247
signaltest 285	S20401t.12.5	2277*	2283	2286	3516	4335	5410	6261	6874	7915	8306
signaltest 288	S20401t.12.8	3868*	3882	4232	4756	5592	6347	7049	7685	8967	9365
signaltest 289	S20401t.12.9	3058*	3062*	3570	4108	5384	6345	6959	7711	8602	8993
S2, t = 15100 log 10.dat 04.jan											
Signalfil	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp
signaltest 278	S20401t15.6	1737	1883	2337	2963	3943	4641	5577	6306	6969	7278
signaltest 279	S20401t15.7	2412	2549	3051	3749	5294	6068	7293	8235	9688	10028
signaltest 280	S20401t15.8	3069	3206	3708	4385	5382	6605	7486	8436	9368	9705
Føde 05.jan											
Signalfil	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp
signaltest 297	F0501.4	3226	3551	3778	4578	5806	6871	8485	9435	11097	11280
signaltest 299	F0501.6	3692	4066	4297	5160	6227	7327	8492	9915	11498	11774
signaltest 301	F0501.8	2677	3031	3220	4039	5124	6136	7592	8356	9273	9453

S2, ca kl 13.30		05.jan									
Signalfil	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp
signaltest 314	S20501.3	2557/2562*	2562/2567*	3121	3923	5218	6874	8152	9045	10506	10877
signaltest 316	S20501.5	3864*	3889*	4463	5195	6691	7702	9471	10299	11759	12095
signaltest 318	S20501.7	2192*	2202	2606	3062	3972	4812	6043	6723	7746	7962
signaltest 320	S20501.9	3780*	3789*	4367	5093	6538	7566	9466	10431	12051	12296
Føde		09.jan									
Signalfil	Figurfil	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Propanol	Propanol	Butanol	Butanol	Pentanol	Pentanol
		start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp	start	stopp
signaltest 303	F0901.2	3783	4129	4328	5147	6400	7540	9190	10026	11526	11800
signaltest 304	F0901.3	3817	4287	4448	5343	6679	7523	8896	9524	10717	10915
signaltest 305	F0901.4	2556	2845	2966	3259	3593	4259	5295	5972	6756	6999
signaltest 308	F0901.7	3744	4085	4247	5151	6492	7662	8887	9651	10864	11096

*indikerer kun spor av topp

**indikerer ikke skille mellom metanol og etanolopp

7.9.4 Beregnede arealer for prøver kjørt i Kaibel kolonne

Føde, 4. jan		Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal
	figurfil					
Signaltest 250	føde 4.12	12,308	87,091	149,684	132,179	8,6
Signaltest 251	føde 4.13	11,056	83,205	142,446	102,992	8,998
Signaltest 253	føde 4.15	11,739	76,291	136,886	91,317	5,903
signaltest 256	føde 4.18	9,06	69,681	113,378	58,013	8,639
S2, t=10000		04.jan				
		Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal
signaltest 259	S20401.3	0,061*	36,122	200,718	172,99	7,413
signaltest 261	S20401.4	0,142*	24,064	178,464	166,177	6,497
signaltest 266	S20401.9	0,051*	29,197	138,968	121,796	12,495
S1, t = 10150		04.jan				
		Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal
	figurfil					
signaltest 268	S10401.2**	29,03	182,249	93,535	0,132	9,267
signaltest 271	S10401.5**	27,687	174,519	91,245	0,081	5,041
signaltest 272	S10401.6**	25,403	170,873	65,493	0,031	5,662
ikke skille	mellom	et og met	de tre			
S2, t = 12200		04.jan				
		Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal
	figurfil					
signaltest 284	S20401t.12.4	0,488*	24,744	150,868	140,489	8,844
signaltest 285	S20401t.12.5	0,051*	29,502	139,178	71,992 OK	7,735
signaltest 288	S20401t.12.8	0,122*	24,549	110,22	88,167	7,592
signaltest 289	S20401t.12.9	0,03*	22,652	126,033	147,719	7,348

S2, t = 15100	log 10.dat	04.jan				
	figurfil	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal
signaltest 278	S20401t15.6	1,484	50,139	145,509	79,378	5,75
signaltest 279	S20401t15.7	1,372	53,949	114,185	128,561	7,339
signaltest 280	S20401t15.8	1,362	52,727	191,472	116,269	7,013
Føde		05.jan				
	figurfil	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal
signaltest 297	F0501.4	7,411	79,764	136,569	83,204	5,193
signaltest 299	F0501.6	9,774	77,509	118,67	77,452	6,367
signaltest 301	F0501.8	7,909	65,81	115,615	70,561	4,938
S2, ca kl 13.30		05.jan				
	figurfil	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal
signaltest 314	S20501.3	0,202/1,45e-4*	35,752	203,721	178,435	13,453
signaltest 316	S20501.5	0,244*	37,538	197,13	165,819	14,571
signaltest 318	S20501.7	0,091*	25,855	185,291	128,426	9,896
signaltest 320	S20501.9	0,081*	37,477	198,964	178,769	11,383
Føde		09.jan				
	figurfil	Metanol areal	Etanol areal	Propanol areal	Butanol areal	Pentanol areal
signaltest 303	F0901.2	10,437	98,793	149,114	82,148	7,376
signaltest 304	F0901.3	13,145	98,576	139,419	62,248	5,646
signaltest 305	F0901.4	9,012	38,448	135,572	55,152	6,786
signaltest 308	F0901.7	10,193	94,163	163,546	64,965	6,0425

*Indikerer kun spor av topp, derav lite areal

**Indikerer at det ikke var skille mellom metanol og etanoltopp.

7.10 Tilbud om ny Gasskromatograf

Det ble som nevnt tidligere i rapporten hentet inn to tilbud om ny gasskromatograf, fra forskjellige leverandører. Den ene; Holger Norge AS, ble avslått grunnet at det ikke er NTNU's faste leverandør, noe undertegnede ikke var klar over, derfor ble det hentet inn enda et tilbud. Dette fra Matriks, som er NTNU's faste leverandør:

7.10.1 Tilbud om gasskromatograf fra Holger Norge AS:



Holger Teknologi as
Liakollveien 1
Postboks 122 Holmlia
N-1202 OSLO

www.holger.no
Telefon: +47 – 23 16 94 60
Telefax: +47 – 22 61 10 30
E-mail: post@holger.no

NTNU
Institutt for kjemi
Høgskoleringen 5
7491 TRONDHEIM

Att.: Knut-Arne Rademacher Munkebye



Deres ref.:

Vår ref.: RJH/13875

Oslo, 21. april 2006

Re.: Tilbud Varian gasskromatografi CP3900 – demo og MIB800 for data akvisering

Vi viser til deres forespørsel og har gleden av å oversende pristilbud basert på instrumenter og utstyr fra Varian International BV. Nedenfor finner dere en oversikt over hovedkomponenter og pristilbud på demo Varian gasskromatograf.

Pristilbud - Demo GC

Gasskromatograf modell CP3900 med elektronisk flow-kontroll og følgende opsjoner

- CP1177 split/splitless injektor med programmerbar trykk fra 0,1 til 100 psi, konstant og programmerbar flow, programmerbar split-ratio fra 5 til 10.000, septum purge, maks. injektor Temperatur 450°C, programmerbar trykk-pulse injeksjon, gass-sparer funksjon, egnet for kolonner med ID fra 0,010 til 1,0 mm og med lengder fra 1 til 250 meter
- FID-detektor med forsterker, maks 450°C, laveste deteksjonsgrense er 2 pg C/sekund med 10⁷ linæritet, patentert keramisk flammetip og autotenning/autosensing av flammen.
- GC-kommunikasjonssett for LAN-tilkobling
- 15 m x 0.25 mm (L x ID x df) VF-1MS
- Galaxie Workstation programvare for styring av GC

Spesialpris for Demo CP3900 som nevnt over

kr 90.000,-

Pristilbud – Star MIB800 med Galaxie for Chrompack CP9000

Galaxie Workstation programvare med Star MIB800 2-kanals A/D interfaceboks for datainnsamling med start/stopp for Chrompack gasskromatograf modell CP9000.

Spesialpris for NTNU

kr 27.000,-

Prisopplysninger / Salgsbetingelser:

Installasjon av GC'en eller Star MIB800 etter avtale med dere. En dag til installasjon og grunnleggende opplæring i bruk av GC'en med programvaren eller Star MIB800 med programvare koster kr 8000,-. Vi kan være behjelpelig med tilpassning av applikasjon og gi utvidet opplæring av GC/Programvare etter avtale med dere. Våre arbeidssatser er kr 1250,- pr. time eller kr 7.000,- pr. dag. Vi tilbyr også opplæring av bl.a. GC og programvare i våre egne lokaler i Holmlia i Oslo.

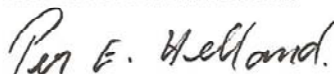
Vennligst vær oppmerksom på at dere trenger MS-Windows 2000 eller XP Pro datamaskin med nettverkskort for Galaxie programvaren og følgende gasser: helium, syntetisk luft og hydrogen. Ta gjerne kontakt med undertegnede hvis du har spørsmål om dette.

Priser:	I norske kroner, fritt levert vårt lager i Oslo, eks.mva og basert på valutakurs 1 USD = 6,5 NOK med forbehold om prisjustering ved kursendring utover + 2 %, samt prisendring fra leverandøren. I tillegg kommer 1 % miljøgebyr.
Betalingsbetingelser:	30 dager etter varelevering.
Leveringstid:	demo utgave fra lager ellers ca. 4 uker fra bestillingsdatoen.
Pris gyldighet:	31. mai 2006
Installasjonstidspunkt:	Etter avtale med dere
Garanti:	1 år garanti

Øvrige betingelser i henhold til NLF's generelle salgsbetingelser som fåes som Acrobat Adobe pdf-fil fra følgende URL-adresse: <http://www.holger.no/pdf-filer/salgsbetingelser.pdf>

Vi håper dette er av interesse, og vi står gjerne til tjeneste med tilleggsopplysninger.

Med vennlig hilsen
HOLGER TEKNOLOGI AS



Per E. Helland
Applications Chemist
per.helland@holger.no
Tlf. kontor 23 16 94 77

Varian's Gasskromatograf modell CP3900 har følgende å by på:

- Hendig og kompakt gasskromatograf (32 cm x 55 cm x 56 cm / B x H x D)
- 1-kanal gasskromatograf med plass for 1 injektor og 1 detektor
- Utvalg av injektorer (split/splitless, on-column, pakket/widebore, GSV og LSV)
- Utvalg av detektorer (FID, TCD og MS)
- Breddt utvalg av autosamlere/prøvevekslere (CP8400, CP8410 og CombiPAL)
- Elektronisk Flow Kontroll (EFC) av injektor og detektor
- Lettlest skjerm viser instrument parametre inkludert GC-status.
- Universal brukerinterface med ikon-basert instrumentbetjening
- 5 analysemetoder kan lagres i gasskromatografens permanente minne
- Ovnstemperaturområdet fra +10 °C over romtemperatur til 450 °C
- Rask oppvarming av ovnstemperatur, opptil 100 °C/min
- Kryogenisk kjøleoppsjon med temperaturer ned til - 60 °C (CO₂ (l))
- 7-trinns ovnstemperaturer kan fritt programmeres
- Nedkjøling av ovnstemperatur fra 450 til 50 °C på 5,2 minutter
- Ekstern-relays og analoge (0-1 V og 0-10 V) tilkoblinger
- LAN-ethernet interface opsjon for TCP/IP-kommunikasjon



CP3900 : detektor spesifikasjoner

- FID-detektor med forsterker, maks 450°C, laveste deteksjonsgrense er 2 pg C/sekund med 10⁷ linæritet, patentert keramisk flammetip og autotennings/autosensing av flammen.



- TCD-detektor med kontroller, maks 450°C, laveste deteksjonsgrense er 300 pg/mL C4 med 10⁶ linæritet, filament beskyttelse og automatisk TCD-balansering.



CP3900 : injektor spesifikasjoner

- CP1177 split/splitless injektor med programmerbar trykk fra 0,1 til 100 psi, konstant og programmerbar flow, programmerbar split-ratio fra 5 til 10.000, septum purge, maks. injektor temperatur 450°C, programmerbar trykk-pulse injeksjon, gass-sparer funksjon, egnet for kapillærkolonner med ID fra 0,010 til 1,0 mm og med lengder fra 1 til 250 meter.



- CP1041 on-column, pakket (1/4" eller 1/8"), widebore injektor med programmerbar trykk og flow.
- GSV- og LSV-ventiler for gass- og væskeinjeksjoner

Programvare opsjoner:

- Galaxie GC Workstation/Client Serive Programvare for behandling og rapportering av kromatografiske rawdata, samt fullstendig kontroll av gasskromatografen med autosampler via ethernet tilkobling. Programvaren er kompatibel med MS-Windows 2000 Pro og XP Pro. Galaxie programvare kan mot et pristillegg også samle inn kromatografiske rawdata og styre gasskromatografer fra bl.a. Hewlett-Packard/Agilent og Perkin Elmer.



7.10 2 Tilbud på gasskromatograf fra Matriks:



Matriks AS
Forskningsparken
Gaustadalleen 21
0349 Oslo
Norge

Telefon: 22 95 85 61
Telefaks: 22 95 85 60
e-mail: post@matriks.no
internett: www.matriks.no
NO 981 059 794 MVA

NTNU
Institutt for Kjemisk Prosesssteknologi, kjemiblokk 5- 1.etg.
7491 TRONDHEIM

Att.: Knut Arne Munkebye

9. november 2008

Tilbud

Kjære Kunde,

Vi takker for deres interesse i våre produkter og har gleden av å sende over dette tilbudet.

2 instrumenter er tilbudt.

Først en 6850, en helt ny GC som vi har på lager med elektronisk flowkontroll, moderne Chemstation software som brukes mye på NTNU og med mulighet for påmontering av autosampler senere.

Sist, 6820, en helt basic GC med manuelle trykkontroller og en litt mer enkel Cerity software. Denne har ikke mulighet for påmontering av autosampler senere.

Du får best tilbud på 6850, og dette er instrumentet jeg vil anbefale da det har en bedre og mer moderne teknologi.

Begge systemer leveres med kolonne for alkoholanalyser.

For begge systemer tilkommer 10.000,- + reisekostnader ved installasjon.

Dersom du ønsker PC levert fra oss kan du få det for 10000,- ekstra. Da er det med flatskjerm og printer og XP.

Har du spørsmål, ta gjerne kontakt med oss.

Betingelser:

Dokumentets gyldighet:	4 uker
Forbehold:	Matriks AS har salgspant i varene inntil faktura er betalt
Betalingsbetingelser:	15 dager netto
Leveringstid:	Etter avtale

For øvrig gjelder NLF's salgs og leveringsbetingelser

Vi ser frem til videre samtaler i sakens anledning.

Med vennlig hilsen
Petter Lassen
Matriks AS

Tilbud GC tilbud, Side 1 av 2



Matriks AS
Forskningsparken
Gautadalleen 21
0349 Oslo
Norge

Telefon: 22 95 85 61
Telefaks: 22 95 85 60
e-mail: post@matriks.no
internett: www.matriks.no
NO 981 059 794 MVA

Produkter:

Post	Prod. nr.	Beskrivelse	Ant	Pris
1	G2630B	6850 Series gas chromatograph system Includes 6-button front panel with 2-line display,built-in interface for the 7683 autoinjector,RS-232,analog out. Inlet operating pressure 0-100 psi.	1	62570
2	G2630B-opt112	Split/splitless with EPC Capillary inlet system with electronic pneumatics control (EPC) for split/splitless injection.0-100 psi operation.	1	28780
3	G2630B-opt210	FID with EPC For packed and capillary columns. Includes adapters and connectors for capillary, 1/8-inch, and 1/4-inch columns.	1	28780
4	G2075BA	GC ChemStation SW license 32-bit to execute on a second PC.	1	28820
5	19091N-233E	5"cg HP-INNOWax 30m, 0.25mm, 0.50um	1	4200

Med Rabatt Totalt eks. MVA 110 000,00
MVA (25%) 27 500,00
Totalt inkl. MVA kr 137 000,00

Produkter:

Post	Prod. nr.	Beskrivelse	Ant	Pris
1	G1176A	6820GC System	1	61050
2	G1176A-opt215	Flame Ionization Detector w/make-up gas Single FID with make-up gas for 6820GC	1	9850
3	G1176A-opt161	Manual Cap.Inlet for Split/Splitless Capillary inlet for split/splitless operation for 6820 GC. Includes flow controller, 30 psi gauge, and back pressure regulator.	1	11820
4	G1176A-opt335	Cerity NDS for Chemical SW for one 6820 NDS Cerity chemical software for control acquisition, and evaluation of data from on 6820 GC.	1	13290
5	124-7032	DB-WAX 30m, 0.45mm, 0.85um	1	4930

Med Rabatt Totalt eks. MVA 95000,00
MVA (25%) 23750,00
Totalt inkl. MVA kr 118 750,00

Tilbud GC tilbud, Side 2 av 2

Fra begge leverandører ble det også hentet inn tilbud om en ny kolonne til GC'en som faktisk ble brukt i prosjektet. En henvendelse ble sendt matriks, som kunne tilby en identisk kolonne som den som sto i gasskromatografen til å begynne med. Denne kostet ca 3000 kr, og ble kjøpt.

7.11 Litteratur/kildeliste

Litteratur/Kildeliste

- 1.: Bernd Wittgens, Dr. Ing arbeide
“Experimental verification of dynamic operation of continuous and multivessel batch distillation columns”, NTNU 1999, s 150-153
- 2.: Gerhard Schomburg,
Gas chromatography, a practical course, VCH Verlagsgesellschaft mbh, Weinheim Germany, 1990
- 3.: Raymond P.W. Scott
“Introduction to analytical gas chromatography, CRC, second edition 1997,
- 4.: SI-Chemical data 5th edition, Gordon Aylward & Tristan Findlay, John Wiley & sons Australia Ltd, 2001
- 5.: http://www.ntnu.no-users-skoge-publications-2006-strandberg_distillation06_kaibel-paper061.pdf.url
“stabilizing operation of a 4-product integrated Kaibel column, Jens Strandberg & Sigurd Skogestad, Department of Chemical Engineering, NTNU, Norway (For bilde av Kaibelkolonnen)
- 6.: Manual til gasskromatograf Chrompack CP 9000, og dertil hørende software.

Takk til Sintef for hjelp med instrumentet, samt IT-avdelingen på realfagsbygget for omfattende hjelp med ombygging og rekonfigurering av PC.