

Föroreningar i biogas: Validering av analysmetodik för siloxaner



Karine Arrhenius, SP
Bertil Magnusson, SP
Eskil Sahlin, SP

November 2011

SGC:s FÖRORD

FUD-projekt inom Svenskt Gastekniskt Center AB avrapporteras normalt i rapporter som är fritt tillgängliga för envar intresserad.

SGC svarar för utgivningen av rapporterna medan uppdragstagarna för respektive projekt eller rapportförfattarna svarar för rapporternas innehåll. Den som utnyttjar eventuella beskrivningar, resultat eller dylikt i rapporterna gör detta helt på eget ansvar. Delar av rapport får återges med angivande av källan.

En förteckning över hittills utgivna SGC-rapporter finns på SGC:s hemsida www.sgc.se.

Svenskt Gastekniskt Center AB (SGC) är ett samarbetsorgan för företag verksamma inom energigasområdet. Dess främsta uppgift är att samordna och effektivisera intressenternas insatser inom områdena forskning, utveckling och demonstration (FUD).

SGC har följande delägare:

Energigas Sverige, E.ON Gas Sverige AB, E.ON Sverige AB, Göteborg Energi AB, Lunds Energikoncernen AB (publ) och Öresundskraft AB.

Följande parter har gjort det möjligt att genomföra detta utvecklingsprojekt:

Borås Energi och Miljö AB
Energimyndigheten
EU - Europeiska Unionen
Gryaab AB
MittSverige Vatten AB
NSR AB
Ragn-Sells Heljestorp AB
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Surahammars KommunalTeknik AB
Svensk Biogas
Umeå Vatten och Avfall AB

SVENSKT GASTEKNISKT CENTER AB



Jörgen Held

FÖRFATTARNAS TACK

Författarna vill tacka alla som har medverkat i projekt:

Irene Bohn, NSR AB

Ola Fredriksson, Gryaab

Håkan Kimming, Ragn-Sells Heljestorp AB

Rakel Martinsson, Borås Energi och Miljö AB

Sören Nilsson Påledal, Tekniska Verken i Linköping AB

Malin Tuvevesson, Anna-Carin Hagström, MittSverige Vatten AB

Johanna Westlund, UMEVA (Umeå Vatten och Avfall AB)

Åsa Wievegg, Surahammars Kommunalteknik AB

SAMMANFATTNING

Biogas producerad genom rötning och från deponi innehåller föroreningar som kan vara skadliga för komponenter som kommer i kontakt med biogas under dess användning. Några av de mest omtalade föroreningar i biogas är siloxaner. Under förbränning konverteras siloxaner till kiseldioxid som ansamlas på varma ytor i förbränningsutrustning vilket medför skaderisker för motorkomponenter. Därför är det viktigt att kunna bestämma halten av siloxaner i biogas.

I den första delen av rapporten redovisas valideringen av en analysmetod för siloxaner i biogas och rengas. Provtagningen utfördes direkt på plats i anläggningar genom att låta en liten volym biogas under en kort tid passera ett adsorbentror. Dessa rör skickades sedan till laboratoriet för analys. Metodens spridning och riktighet kontrollerades mot rimliga krav som ställdes och mätosäkerheten beräknades.

I den andra delen av rapporten redovisas hur metoden tillämpades i olika anläggningar (reningsverk, avfallsanläggningar, rötning av jordbruksrester) och resultat från bestämning av siloxaner i rågas och rengas presenteras. Som förväntat innehöll rågaser från reningsverk betydligt mer siloxaner än rågaser från avfallsanläggningar, från rötning av jordbrukrester och från deponi. Siloxanhalterna som återfanns i rengaser oavsett vilket substrat som rötades och vilken uppgraderingsteknik som användes var låg.

SUMMARY

Biogas produced from digester or landfill contains impurities which can be harmful for component that will be in contact with the biogas during its utilization. Among these, the siloxanes are often mentioned. During combustion, siloxanes are converted to silicon dioxide which accumulates on the heated surfaces in combustion equipment. Silicon dioxide is a solid compound and will remain in the engine and cause damages. Consequently, it is necessary to develop methods for the accurate determination of these compounds in biogases.

In the first part of this report, a method for analysis of siloxanes in biogases was validated. The sampling was performed directly at the plant by drawing a small volume of biogas onto an adsorbent tube under a short period of time. These tubes were subsequently sent to the laboratory for analysis. The purpose of method validation is to demonstrate that the established method is *fit for the purpose*. This means that the method, as used by the laboratory generating the data, will provide data that meets a set of criteria concerning precision and accuracy. At the end, the uncertainty of the method was calculated.

In the second part of this report, the validated method was applied to real samples collected in waste water treatment plants, co-digestion plants and plants digesting other wastes (agriculture waste). Results are presented at the end of this report. As expected, the biogases from waste water treatment plants contained largely higher concentrations of siloxanes than biogases from co-digestion plants and plants digesting agriculture wastes. The concentration of siloxanes in upgraded biogas regardless of which feedstock was digested and which upgrading technique was used was low.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INLEDNING | 1 |
| 1.1 | Bakgrund | 1 |
| 1.2 | Analysmetodik för siloxaner | 2 |
| 1.3 | Mål..... | 2 |
| 1.3.1 | Validering | 3 |
| 1.3.2 | Mätning | 3 |
| 1.4 | Siloxaners egenskaper | 4 |
| 2 | PROVTAGNING OCH ANALYSMETODER..... | 6 |
| 2.1 | Påse/ICP-MS | 6 |
| 2.2 | Tenax/GC/MS metoden..... | 8 |
| 2.3 | Påse/Tenax/GC/MS metoden | 8 |
| 3 | RESULTAT | 9 |
| 3.1. | Validering av Tenax/GC/MS analysmetod..... | 9 |
| 3.1.1 | Spridning | 9 |
| 3.1.2 | Bias..... | 10 |
| 3.1.3 | Mätområde | 12 |
| 3.1.4 | Mätosäkerhet | 14 |
| 3.2 | Validering av metoder baserade på provtagning i påsar..... | 15 |
| 3.3 | Resultat från mätningar | 15 |
| 3.3.2 | Siloxaner..... | 19 |
| 3.4 | Sammanfattning..... | 22 |
| 4 | REFERENSER..... | 24 |

1 INLEDNING

1.1 Bakgrund

Produktion och användning av biogas som energikälla ökar. I Sverige producerades år 2009 ungefär 1,4 TWh biogas från ca 230 rötningsanläggningar [1]. Målet för 2012 är 3 TWh. Det främsta användningsområdet för biogas i dagsläget är produktion av värme. År 2009 användes 49% av den producerade biogasen för uppvärmningsändamål, 5% för produktion av el, 36 % uppgraderades till fordonsgas och 10 % uppges ha facklats. Mest anmärkningsvärt är den ökande andel av biogas som uppgraderades till fordonsgas. År 2008 uppgraderades 26% av biogas till fordonsgas [1]. En förutsättning för fortsatt positiv utveckling är att begränsa problem som kan uppstå vid användning av biogasen som motorbränsle. Problemen orsakas bland annat av oönskade ämnen i gasen som till exempel korrosiva syror, svavelväte, halogenerade ämnen och flyktiga kiselföreningar.

Om förbränningsgaserna innehåller kiselföreningar kan mikrokiseldioxid bildas. Denna kristallina kiseldioxid har likande fysiska och kemiska egenskaper som glas och kan inte lätt tas bort. Dess hårdhet orsakar nötning av motorytorna. Som termisk isolator bidrar den till för hög temperatur för känsliga motordelar. Som elektrisk isolator hämmas tändstiftsfunktioner. Detta kan leda till allvarliga skador och bildning av beläggningar på tändstift, kolvar, topplock, katalytiska avgassystem m.m. Det är siloxaner som huvudsakligen kan bilda kiseldioxid. Därför är det viktigt att kontrollera siloxanhalter i biogas.

En siloxan är en kemisk förening innehållande kisel, syre och metylgrupper (CH_3). Siloxaner förekommer inte naturligt: det finns inga kända biologiska processer som leder till en bindning mellan en kiselatom och en metylgrupp. De är konstgjorda ämnen som tillverkas på grund av deras mångfaldiga positiva egenskaper. Bland annat har de hög kompressibilitet, låg löslighet i vatten, låg brännbarhet, låg ytspänning, vattenavvisande egenskaper, hög termisk stabilitet, låg toxicitet och de är inte allergiframkallande. Vissa är bionedbrytbara [2]. De används inom många olika applikationer som t.ex tillverkning av hygieniska och komestiska produkter (deodorant, schampo, hårbalsam, hårsprej, rakgel), produkter för borttagning av färg från penslar, livsmedelstillsatser, implantat i den kosmetiska kirurgin, beläggning av nålar, pacemakers, tillverkning av nappar, som tillsatser i färg, oljor och för kemtvätt. Den årliga produktionen av siloxaner uppskattas vara en miljon ton [2] och ökar. Siloxaner är alltså betydelsefulla funktionskemikalier vars användningsområden gör att de hamnar i biogasanläggningar.

De kan adsorberas på vissa fasta material som till exempel rötslam. Under anaerobisk rötning av substraten förflyktigas de och hamnar i rågasen. En annan källa för siloxaner i rågasen är tillsatser som används i röt-kammare för att förhindra skumning. Antiskummedel kan innehålla silikoner. En del bryts ner till siloxaner.

Flera studier har uppskattat vilken andel av siloxaner från förbrukningsprodukter som återfinns i substraten efter behandling i reningsverk. Det uppskattas att ca 3 till 10 % av siloxaner hamnar i substraten för biogasproduktion, resten emitteras i atmosfären. När de emitteras i atmosfären startas flera olika reaktioner som leder till nästintill total nedbrytning.

1.2 Analysmetodik för siloxaner

Det finns för närvarande ingen nationell eller internationell standardiserad metod för bestämning av siloxaner i biogas. För själva analysen är gaskromatografi (GC), en separativ metod, kopplad till en lämplig detektor som en flamjonisationdetektor (FID), en atomemissionsdetektor (AED) eller en masspektrometer (MS), passande. Den kritiska delen av analysmetoden är provtagningen. För provtagning har följande metoder föreslagits:

- Adsorption på aktivt kol, jonbrytare membraner (XAD-2, XAD-4)
- Adsorption på polymerbaserad adsorbent (Tenax, ORBO®706, ORBO®43, ORBO®402)
- Adsorption på kolbaserad adsorbent (ANASORB®747, ORBO®32, ORBO®101) [3]
- Absorption genom bubbling i gastvättflaskor innehållande lösningsmedel som metanol, hexan, diesel
- Provtagning i gaspåsar
- Provtagning i behållare (kanister) [4]

Gasttäta påsar är inte lämpliga för alla siloxaner (särskilt inte för de tyngsta som kan adsorbera irreversibelt på påsarnas väggar). Dessutom emitteras från väggarna ett relativt stort antal organiska ämnen som påverkar blankprov. Användning av behållare [5,6] betraktas som kostsam och opraktiskt. Metoden med gastvättflaskor fyllda med metanol ger bra utbyte men är tidskrävande och ganska opraktiskt [5,6]. Ca 20 liter måste provtas för att uppnå en acceptabel detektionsgräns. Det rekommenderade flödet för provtagning är ca 110 ml/min [7] vilket innebär att provtagningstiden blir 180 minuter.

Däremot har metoder baserade på adsorbent ofta betraktats som enkla och snabba. Adsorption av siloxaner på Tenax eller ANASORB®747 har jämförts med metoden med gastvättflaskor fyllda med metanol [3]. Resultaten var lovande fast de kunde skilja sig något från varandra.

I en studie av Narros [8] jämfördes provtagning med Tenaxrör, i en gaspåse och med gastvättflaskor. Resultat på prov som erhållits vid biogasproduktion visar att dessa tre metoder ger liknande resultat fast lätta siloxaner såsom hexametyldisiloxan (L2) och hexametylcyklotrisiloxan (D3) diskrimineras något då metoden med gastvättflaskor används. Slutsatsen av denna studie blev att rekommendera provtagning på Tenaxrör på plats.

I detta projekt har vi valt att använda Tenax-fyllda rör för provtagning på plats och sedan analys med GC/MS. Fördelar med metoden är att den är enkel, kräver låga provtagningsvolymmer och tillåter samtidigt detektion och ev. kvantifiering av en del andra flyktiga organiska ämnen (VOC) som finns i biogas.

1.3 Mål

Målet med projektet var att validera Tenax/GC/MS metoden för att bestämma halt av siloxaner i biogas samt att använda den validerade metoden på riktiga prov som lämnas från medverkande anläggningar.

1.3.1 Validering

Principen för valideringen som utförs i detta projekt följer i stort sett vägledningsdokument som har tagits fram av internationella organisationer [9]. Metodvalideringen har som mål att visa att metoden är lämplig för de aktuella mätningarna. Valideringen [10] innebär att ställa olika krav som metoden måste uppfylla och sedan kontrollera att metoden uppfyller dessa krav.

För analysmetoden för att bestämma halt siloxaner i biogas har vi valt att sätta följande krav:

- Metoden ska visa låg spridning mellan resultat
- Metoden ska kvantitativt fånga siloxaner, dvs visa ett bra utbyte. Förslagsvis minst 90%
- Metoden ska vara selektiv eller separativ: detektera enbart siloxaner alt. kunna separera och selektivt identifiera siloxaner från andra komponenter som finns i gasen
- Metoden ska vara känslig, med önskad kvantifieringsgräns vid 20 - 50 ppb baserat på volym för enskilda siloxaner och ett mätområde som täcker också stora halter upp till 20 mg/m³. Därför måste ev. kontamination minimeras.

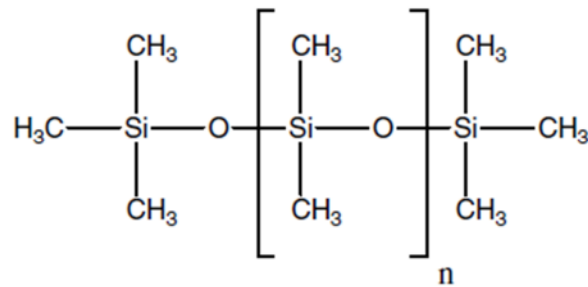
Dessutom är det önskvärt att metoden är enkel och inte tidskrävande. Provtagningen bör inte ta mer än några minuter då det är lättare att uppnå stabila förhållanden med avseende på flödet i anläggningarna under korta tidsperioder.

1.3.2 Mätning

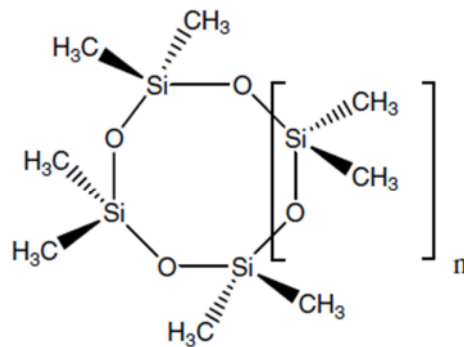
Den validerade analysmetoden användes sedan för att analysera prov som erhållits från biogasproduktion och rengas. Biogasen framställs under rötning av olika substrat och siloxanhalten i biogas är direkt beroende på substraten. I denna studie har biogasprov från reningsverk, från avfallsanläggningar samt från rötning av jordbrukrester analyserats. Totalt har åtta anläggningar bidragit med prov. Provtagningen sköttes oftast av anläggningar enligt instruktioner.

1.4 Siloxaners egenskaper

Siloxaner som är relevanta i biogas sammanhang kan vara linjära (Fig. 1.1) eller cykliska (Fig. 1.2).





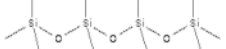
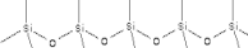
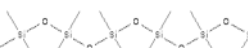




Figur 1.1. Struktur av linjära siloxaner



Figur 1.2. Struktur av cykliska siloxaner

I detta projekt har vi studerat nio siloxaner eftersom de är de vanligast förekommande i biogas. Andra siloxaner eller kiselföreningar har hittats i biogas från reningsverk [11] är butoxytrimetylsiloxan, methoxytrimetylsilan, 1,1,3,3-tatremetyldisiloxan, pentametyldisiloxan, tetrametylsilan, trimetylfluorosilan och trimetylpropoxysilan. Dock enbart en gång var på de 50 anläggningar som testades och deras halter var i varje fall försumbara i förhållande med de siloxanerna som har valts i den här studien. Dessa kiselföreningar redovisas i tabell 1.1 tillsammans med sina egenskaper.

Tabell 1.1: Siloxanernas egenskaper: namn, beteckning, kemisk formel och struktur

| | Beteckning | Formel | Kemisk struktur | Kokpunkt T (°C) [13] | MV (g/mol) | Ångtryck (Pa) [12] | Vatten- löslighet mg/l [12] | Densitet g/ml |
|-----------------------------|------------|-----------------------|---|----------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------|
| Hexametyldisiloxan | L2 | $C_6H_{18}OSi_2$ |  | 100 | 162,4 | 4133 | 0,93 | 0,764 |
| Octametyltrisiloxan | L3 | $C_8H_{24}O_2Si_3$ |  | 153 | 236,5 | 520 | 0,035 | 0,82 |
| Dekametyltetrasiloxan | L4 | $C_{10}H_{30}O_3Si_4$ |  | 194 | 310,7 | 73 | * | 0,854 |
| Dodekametylpentasiloxan | L5 | $C_{12}H_{36}O_4Si_5$ |  | 230 | 384,8 | 9,3 | * | 0,875 |
| Tetradekametylhexasiloxan | L6 | $C_{14}H_{42}O_5Si_6$ |  | 245 | 459,0 | * | * | * |
| Hexametylcyklotrisiloxan | D3 | $C_6H_{18}O_3Si_3$ |  | 134 | 222,5 | 1333 | 1,56 | 1,02 |
| Oktametylcyclotetrasiloxan | D4 | $C_8H_{24}O_4Si_4$ |  | 175 | 296,6 | 173 | 0,056 | 0,956 |
| Dekametylcyklopentasiloxan | D5 | $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ |  | 210 | 370,8 | 53 | 0,017 | 0,958 |
| Dodekametylcyklohexasiloxan | D6 | $C_{12}H_{36}O_6Si_6$ |  | 245 | 444,9 | 2,7 | 0,005 | 0,959 |

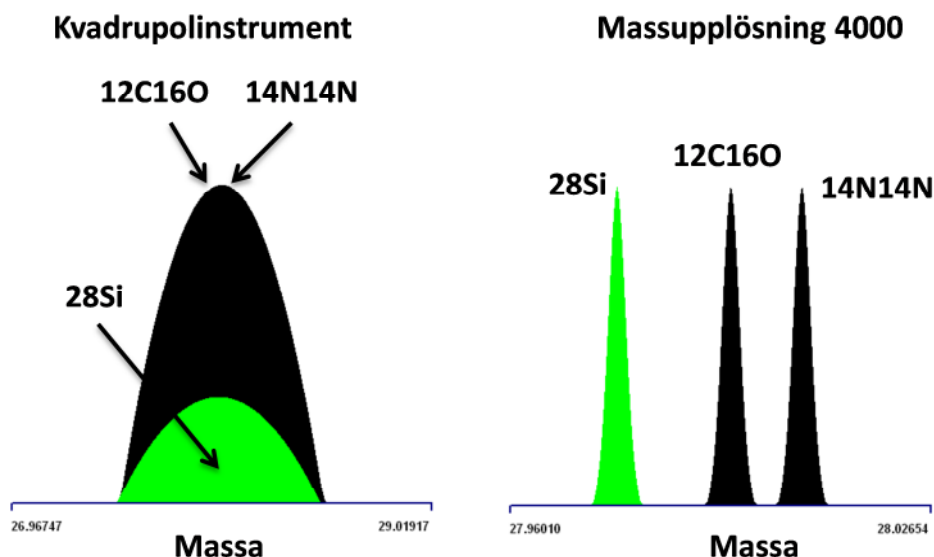
* Data saknas

2 PROVTAGNING OCH ANALYSMETODER

2.1 Påse/ICP-MS

I naturen föreligger de flesta grundämnen som en blandning av flera olika stabila isotoper. Isotoper är atomer med olika massa av ett och samma grundämne. Med ICP-MS (induktivt kopplad plasma – masspektrometri) mäts alltid grundämnenas olika isotoper separat. En halt kan i princip beräknas från var och en av ett grundämnets olika isotoper.

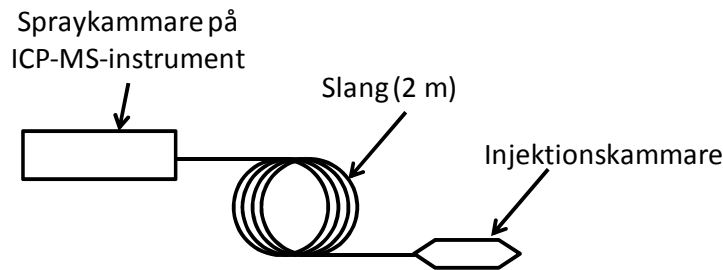
Bestämningar av total kisel (Si) gjordes med Element2 från ThermoFinnigan som är ett dubbelfokuserande magnetsektorfältinstrument. Kisel (Si) bestämdes med massupplösning 4000 (medelupplösning) för att undvika interferenser mellan ^{28}Si ($m=27,97693$ u) och specierna $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ($m=27,99491$ u) eller $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ ($m=28,00614$ u) som kan bildas från metan (CH_4) respektive kvävgas (N_2) vilket visas i figur 2.1.



Figur 2.1. Schematisk bild av signaler från specierna ^{28}Si ($m=27,97693$ u), $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ($m=27,99491$ u) och $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ ($m=28,00614$ u) vid massupplösning för ett typiskt kvadrupolinstrument och med ett dubbelfokuserande magnetsektorfältinstrument med massupplösningen 4000.

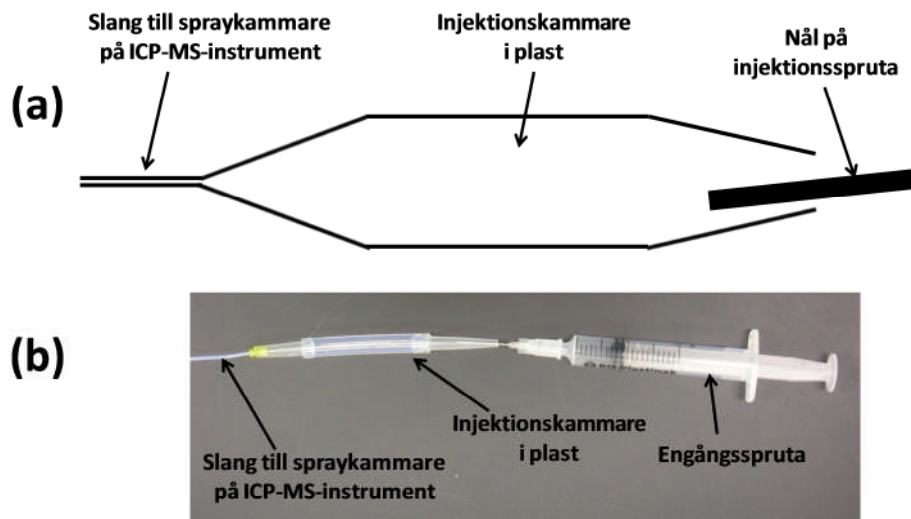
Injicering från gaspåse

Till spraykammaren på ICP-MS-instrumentet kopplades en egentillverkad injektionskammare via en 2 m lång slang vilket visas schematiskt i figur 2.2. På detta sätt kommer luft att kontinuerligt sugas in i plasman.



Figur 2.2. Schematisk bild av ICP-MS-instrumenteringen när injicering görs från gaspåse.

Injicering av gasprov gjordes genom att suga upp 2,0 ml gas med en engångsspruta med nål direkt från gaspåsen och sedan injicera gasen direkt in i injektionskammaren. Figur 2.3(a) visar en schematisk bild av injektionskammaren och figur 2.3(b) visar ett foto av injektionskammaren med engångssprutan. Med hjälp av suget från spraykammaren på ICP-MS-instrumentet transporteras provet sedan in spraykammaren.



Figur 2.3. (a) Schematisk bild och (b) foto av injektionskammaren och engångsspruta.

Med ICP-MS bestäms halten kisel (Si) och inte siloxan.

Massandelen Si i de olika siloxanerna ligger i intervallet 0,346 till 0,379 dvs andelen Si i siloxan skiljer sig inte mycket (<10%) för olika siloxaner. Detta innebär att en Si-halt kan räknas om till en ungefärlig totalhalt siloxan genom att multiplicera Si-halten med $1/0,36=2,8$ med antagandet att all flyktig kisel kommer från siloxaner. Detta innebär att:

- En siloxan kan användas för kalibrering av instrumentet vilket innebär att kalibrering av instrumentet och utvärdering är relativt enkelt och snabbt
- De olika siloxanerna som finns närvarande i biogasen behöver inte identifieras
- Avsaknad av standarder för några siloxaner är inte ett problem

2.2 Tenax/GC/MS metoden

I det här projektet har vi valt att använda adsorbentrör fyllda med Tenax för att fånga siloxaner i biogas. Tenax är den vanligaste adsorbenten för att kvantitativt fånga flyktiga organiska ämnen och är lämpligt för ämnena med kokpunkter mellan 70°C och 320°C. Förluster under transporten till analyslabbet är försumbara.

Analys av Tenaxrören genomförs genom så kallad termisk desorption (TD), där de adsorberade ämnena först frigörs med värme och sedan överförs till en kylfälla för fokusering. Kylfällan värms snabbt upp igen och ämnena frigörs och leds vidare till en gaskromatografi-kolonn för separation. Utflödet från kolonnen når sedan en masspektrometrisk detektor.

De Tenax-fyllda rören som används vid provtagning av biogas för analys av siloxaner måste behandlas före provtagning. Behandlingen är avsett för att rena rören dvs säkerställa att det inte finns kvar betydande halter av adsorberade ämnen på Tenax. Reningen görs genom att värma upp rören innehållande Tenax vid 300°C under 5 minuter. Denna behandling/rening kallas för konditionering. Alla rör måste konditioneras före användning.

Sedan skickades dessa rör, en flödesmätare och en reduceringsventil för reglering av flödet till personal i medverkande anläggningar som tog prov enligt instruktioner. Personal ombads dokumentera vilket flöde som hade passerat röret samt under hur lång tid provtagningen pågått. På så sätt kan man räkna vilken gasvolym som har provtagits. Personal skulle också notera om flödet var stabilt under provtagningen. Samtidigt fylldes en påse med gasen.

2.3 Påse/Tenax/GC/MS metoden

Provtagning i Tedlarpåsar är rekommenderad av tillverkaren för ämnen med kokpunkter upp till ca 130°C medan Tenaxrör rekommenderas för ämnena med kokpunkter mellan 70 till 350°C. Följaktligen kan ämnen med kokpunkter mellan ca 70 till ca 130°C lämpligen provtas i påsar samt på adsorbentrör.

Två av de siloxaner som studeras i detta projekt har kokpunkter i det område: L2 med en kokpunkt av 100°C och D3 med en kokpunkt av 134°C. L3 har en kokpunkt av ca 150°C. Med dessa förutsättningar kan påsarna användas för att bestämma vissa prestandaparametrar som ingår i valideringsprocessen. I dessa påsar kan man tillverka gasstandarder innehållande kända halter av L2, D3 och L3 med en metrologisk spårbarhet.

På plats är det inte hela tiden möjligt att hitta stabila förhållanden med avseende på flödet under hela provtagningsperioden trots relativt korta provtagningsstider. Påsarna kan därmed också användas för att kontrollräkna volymen som provtas på adsorbentrör eftersom Tedlarpåsar fyllts av gas parallellt med provtagningen på Tenaxrör.

För detta ändamål transfereras i laboratorium en kontrollerad volym av gas ur påsen på adsorbentrör. Dessa rör analyseras sedan med metoden som beskrivs i 2.1. Halterna som bestämdes genom analys av rör provtagna på plats jämförs med halterna som bestämdes genom analys av rör provtagna från påsen för ett antal ämnen med kokpunkter mellan ca 70 till ca 130°C. Eventuellt justeras volymen som provtagits på plats.

Påsarna sköljs noggrant före användning.

3 RESULTAT

3.1 Validering av Tenax/GC/MS analysmetod

3.1.1 Spridning

Spridning- repeterbarhet

Repeterbarheten är den spridningen som observeras när ett prov analyseras flera gånger samma dag av samma person i ett laboratorium och med samma instrument [10].

Repeterbarheten bestämdes med hjälp av flera provtagningar av samma prov som har utförts av medverkande anläggningar. Två till fem provtagningar per prov utfördes. Resultat framgår av tabell 3.1.

Tabell 3.1: Standardavvikelser (s) och variationskoefficienter (CV%) för siloxaner

| Siloxan | Låg nivå (< 20 µg/m ³) | Hög nivå (> 20µg/m ³) |
|---------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | s µg/m ³ | CV% |
| L2 | 0,4 | 3,7 |
| D3 | 3,2 | 9,9 |
| L3 | 0,3 | 6,4 |
| D4 | 1,5 | 3,3 |
| L4 | 0,7 | 5,5 |
| D5 | 0,6 | 4,6 |
| L5 | 2,8 | 10,8 |
| D6 | 0,6 | 4,7 |

Spridning- mellanliggande precision

Den mellanliggande precisionen [14] är den spridning som observeras när metoden används på ett rutinmässigt sätt vid samma laboratorium. Det innebär att faktorer som operatör, reagens, instrumentering, kalibrering, och tid kan variera.

För att uppskatta den mellanliggande precisionen bereds ett kontrollprov genom att injicera kända halter siloxaner i en gaspåse. Halten är 5 mg/m³ för varje siloxan. Denna beredning görs varje analysvecka under fyra veckor (n=4). Resultat presenteras i tabell 3.2:

Tabell 3.2: Standardavvikelser och variationskoefficienter för siloxaner

| Siloxan | s $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | s/rot(n) | CV% | CV%/rot(n) |
|---------|-------------------------------|----------|-----|------------|
| L2 | 140.2 | 70.1 | 2.8 | 1.4 |
| D3 | 176.5 | 88.2 | 3.5 | 1.8 |
| L3 | 173.5 | 86.7 | 3.5 | 1.7 |
| D4 | 261.9 | 130.9 | 5.2 | 2.6 |
| L4 | 270.7 | 135.4 | 5.4 | 2.7 |
| D5 | 222.1 | 111.0 | 4.4 | 2.2 |
| L5 | 183.5 | 91.7 | 3.7 | 1.8 |

3.1.2 Bias

Standardtillsats

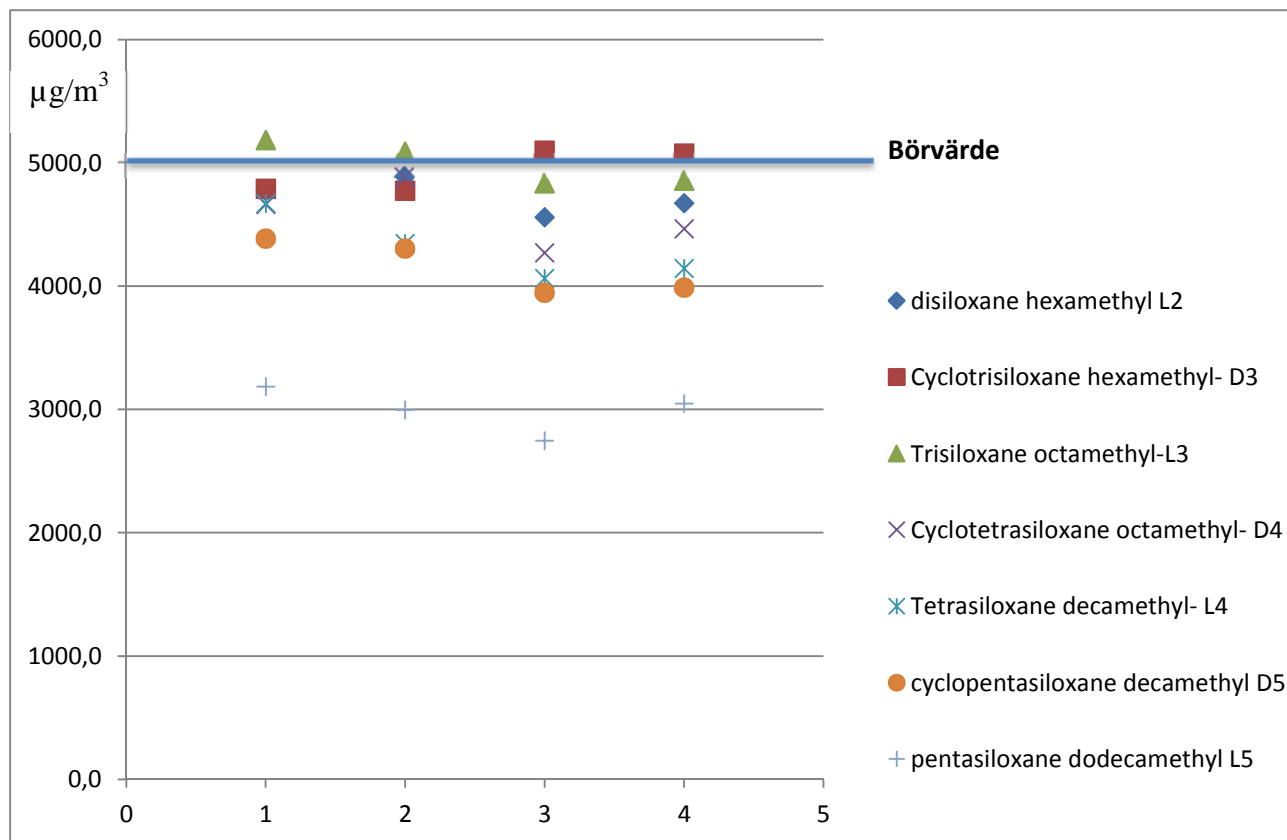
Riktigheten hos en analysmetod beskriver hur nära det ”sanna värdet” ett analysresultat ligger. Det finns flera sätt att uppskatta riktigheten dvs storleken på bias [10]. Man kan använda certifierade referensmaterial men finns de inte tillgängliga som i detta fall för denna provtyp kan man använda s.k. standardtillsats. Genom tillsatser av kända mängder av siloxaner i ett prov biogas kan man undersöka ev. förluster som kan inträffa i olika steg av metoden. Bias kan uttryckas som procentuellt utbyte vid tillsatsförsök.

För att uppskatta bias har följande test utförts:

Kända halter siloxaner har injicerats i en gaspåse innehållande 60% av metan, 39% av koldioxid och 1% av kvävgas. En känd volym av gasen med avsedd tillsats siloxaner har överförts på ett Tenaxrör som har analyserats. Denna biaskontroll gäller hela metoden, både provtagning med Tenax och mätning med GC/MS. De siloxaner som används för biaskontroll har en annan metrologisk spårbarhet än de som används för kalibrering av GC/MSen. Resultat presenteras i tabell 3.3 och figur 3.1.

Tabell 3.3: Bias för L2, D3, L3 vid 5 mg/m³

| Siloxan | Resultat | Referensvärde | Bias | |
|---------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------|
| | x_{Lab} mg/m ³ | x_{Ref} mg/m ³ | mg/m ³ | % |
| L2 | 4,72 | 5 | - 0,28 | -5.6 |
| D3 | 4,99 | 5 | -0,01 | - 0.2 |
| L3 | 4.93 | 5 | -0,07 | -1.4 |



Figur 3.1. Kontroll av riktighet vid 5 mg/m³ upprepad 4 gånger

Det framgår från Tabell 3.1 att utbytet är bättre än 94 % för ämnena med kokpunkter på 150°C eller lägre (L2, D3, L3). Kravet på mer än 90 % utbyte är därmed uppfyllt för dessa tre siloxaner. Från dessa resultat kan man dra slutsatsen att om utbytet kunde räknas för de andra siloxanerna med högre kokpunkter skulle det också uppfylla kravet eftersom Tenaxrör är minst lika lämplig för ämnena med högre kokpunkter, upp till 350°C.

Som förväntat (Figur 3.1) är utbytet för siloxaner D4, L4, D5 och L5 betydligt lägre och beror med stor sannolikhet på adsorptionseffekter på påsens väggar.

Selektivitet

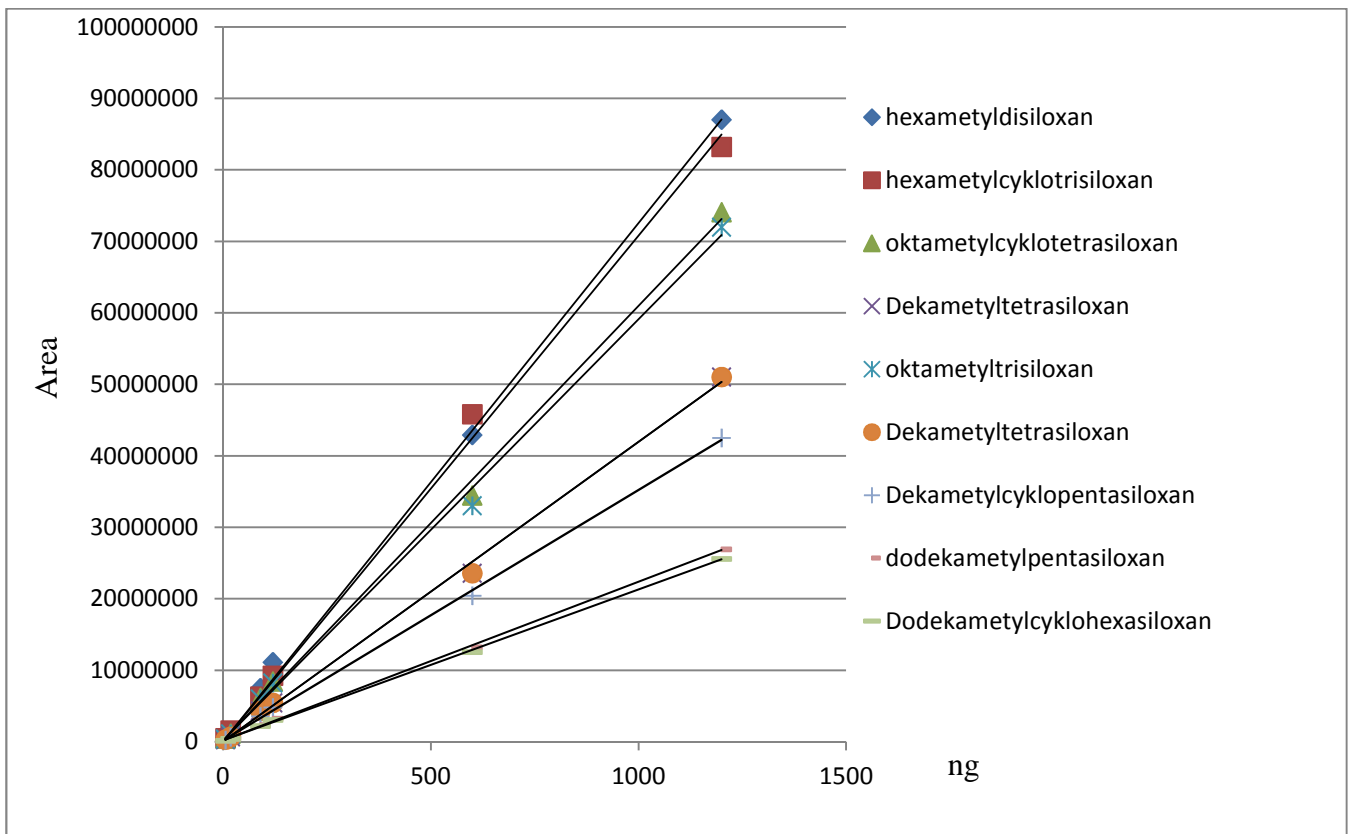
I en masspektrometer fragmenteras ämnena när de beskjuvs av elektroner. Fragmenteringen, registrerad i form av ett spektrum, är specifik för varje ämne och oberoende på vilket instrument som har använts. På så sätt har man kunnat samla masspektra av ett stort antal ämnen i ett bibliotek av spektra. När ett okänt ämne analyseras jämförs det erhållna masspektret med alla spektra i biblioteket tills det identifieras. En masspektrometer är en selektiv detektor.

3.1.3 Mätområde

Undersökning av linjärt område

För att bestämma linjäritet injicerades kända mängder av respektive siloxan vid 6 nivåer mellan 6 ng till 1200 ng. För varje nivå löstes en invägd mängd i ett lämpligt lösningsmedel. Från var och en av de 6 lösningarna applicerades 2 µl på Tenaxrör.

Metoden visar bra linjäritet i område 6 till 1200 ng som visas i Figur 3.2. Med lämplig provtagningsvolym täcks därmed haltområden 30 µg/m³ upp till 20 mg/m³.



Figur 3.2. Standardkurvor för siloxaner i område 6 till 1200 ng

Kvantifieringsgränsen

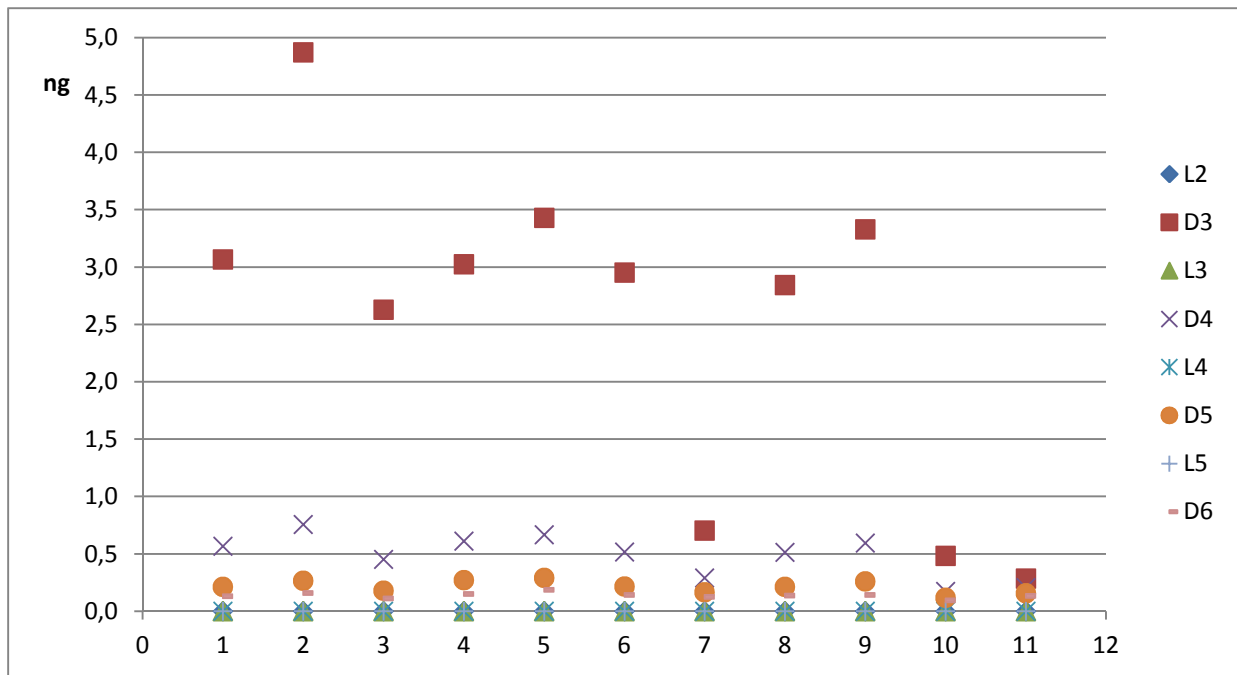
Kvantifieringsgränsen LOQ är den lägsta nivå som kan bestämmas med acceptabel mätosäkerhet [10]. I detta projekt har LOQ för varje siloxan uttryckts som 10 gånger standardavvikelsen som togs fram för uppskattning av repeterbarhet vid låg nivå (se sektion 3.1.1). Resultat presenteras i tabell 3.4.

Tabell 3.4: Standardavvikelser vid låg nivå och LOQ

| Siloxan | Låg nivå (<20 µg/m ³) | 10s µg/m ³ | LOQ µg/m ³ |
|---------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | s* µg/m ³ | | |
| L2 | 0,4 | 4 | 5 |
| D3 | 3,2 | 32 | 30 |
| L3 | 0,3 | 3 | 5 |
| D4 | 1,5 | 15 | 10 |
| L4 | 0,7 | 7 | 10 |
| D5 | 0,6 | 6 | 10 |
| L5 | 2,8 | 28 | 30 |
| D6 | 0,6 | 6 | 10 |

För D3 och L5 påvisas större spridning än för de andra siloxanerna. När det gäller D3 beror detta på att det redan finns varierande halter av D3 (från 0,5 ng upp till 5 ng) på Tenaxrör även efter konditionering. Detta påverkar resultatet endast vid låg nivå (mindre än 100 µg/m³)

För att kontrollera blanknivåer analyseras adsorbent-rör som har konditionerats inför provtagning. Resultat visas på Figur 3.3. Linjära siloxaner kan inte påvisas i betydande halter i analysblank (alla under 0,5 ng) däremot kunde cykliska siloxaner detekteras och kvantifieras. D3 är den enda siloxan som finns i betydande halt, dvs vid mer än 1 ng. För att försöka få en förklaring till varför kunde siloxaner påvisas i analysblank analyserades också rör helt utan adsorbent (dvs systemblank) och då hölls halterna av samtliga siloxaner låga (mindre än 0,5 ng). Detta tyder på att de siloxanerna som detekteras i analysblank finns på adsorbenten. Resultat visar också att även om man följer samma tillvägagångssätt för rörkonditionering före provtagning kan halterna av D3 som påvisas på adsorbent variera från rör till rör. De flesta rören påvisar halter av D3 runt 3 ng men på enskilda rör kan det finnas upp mot 5 ng av D3 medan på andra kan det finnas mindre än 1 ng av D3.



Figur 3.3. Halt siloxaner i ng på 11 olika rör som har förberetts inför provtagning

När det gäller L5 är spridningen som observerats när tillverkade standarder använts (se figur 3.1) relativt låg medan spridningen som observerats när riktiga prov använts är relativt hög (se tabell 3.1).

Man kan därmed misstänka att adsorptionen av L5 på Tenax försämras på grund av andra ämnen som finns i riktiga prov utan att man förstår processen som leder till detta.

3.1.4 Mätosäkerhet

Mätosäkerheten har sedan uppskattats genom att kombinera de olika osäkerhetskällorna till ett enskilt värde [15]. Mätosäkerheten uttrycks som U, sammanlagd utvidgad mätosäkerhet, med en täckningsfaktor $k=2$ vilket gör att konfidensnivån är cirka 95 %. Resultat av mätosäkerhetsberäkningar samt mätområden presenteras på tabell 3.5.

Tabell 3.5: Mätosäkerhet och mätområden

| | Mätosäkerhet U | Mätområde mg/m ³ |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| L2 | 15% rel. | 0,005 - 20 |
| D3 | 20% rel. | 0,030 - 20 |
| L3 | 15% rel. | 0,005 - 20 |
| D4 | 15% rel. | 0,015 - 20 |
| L4 | 15% rel. | 0,010 - 20 |
| D5 | 15% rel. | 0,010 - 20 |
| L5 | 25% rel. | 0,030 - 20 |
| D6 | 15% rel. | 0,010 - 20 |
| Total siloxaner räknat som Si | 10% rel. | 0,05 - 50 |

Från de bestämda halterna för varje enskild siloxan kan sedan total halt kisel beräknas genom att först ”vikta” enskilda halter med andelen, $n_{Si} \cdot M(Si)/M(\text{siloxan})$ och sedan summera alla bidrag. Exempelvis har D5 en molekylvikt på 370 g/mol där 140 g/mol utgör kisel. Andelen kisel, $n_{Si} \cdot M(Si)/M(\text{siloxan})$ är därmed 38%.

De analytiska kraven som ställdes uppfylls för alla siloxaner utom D3 och L5. För dessa ämnen är spridningen högre och därmed är kvantifieringsgräns högre och mätosäkerheten större. Metoden bedöms ändå tillräckligt bra för haltbestämning av siloxaner i biogas då halterna av dessa siloxaner normalt är förhållandevis låga i biogas.

3.2 Validering av metoder baserade på provtagning i påsar

ICP-MS metoden har visat sig vara en metod som uppvisar en god linjäritet och en mycket låg detektionsgräns för att bestämma total Si-halt. Insamling av prov gjordes dock i påsar. Denna provtagning metod är inte helt lämplig för siloxaner eftersom som visas på figur 3.1 uppkommer adsorptionseffekter på påsens väggar för siloxaner med kokpunkt större än 150°C. En förbättringsmöjlighet skulle vara att använda här också Tenaxrör för att samla prov men detta har inte testats inom ramen av detta projekt eftersom det kräver en mer eller mindre omfattande modifiering av vårt instrument för att koppla det till en termisk desorbptionsutrustning.

3.3 Resultat från mätningar

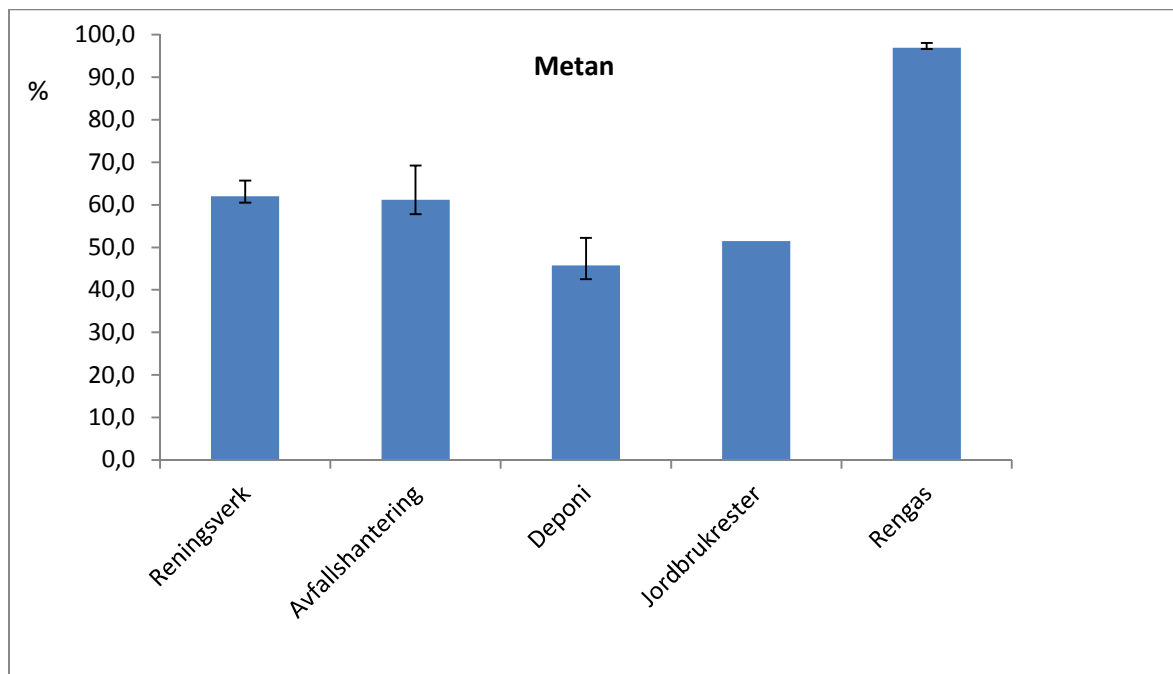
3.3.1 Huvudkomponenter

Mätningar utfördes enligt metoden som beskrivs i kapitel 2 – Analysmetoder, 2.2 Tenax/GC/MS metoden. Dessa mätningar syftar huvudsakligen till att bestämma organiska siloxaner. Men sammansättningen avseende metan, koldioxid, syrgas, kvävgas, svavelväte och vattenånga har också bestämts. Metan, koldioxid, syrgas och kvävgas bestämdes med gaskromatografi/termisk konduktivitetsdetektor (GC/TCD) enligt metod ISO6974 [16] medan vattenånga har bestämts genom att gas utsugits genom reagensrör typ Dräger som ger direkt utslag i mg/L. Svavelväte analyserades med ett SO₂-instrument där svavelväte omvandlades till svaveldioxid. Analysprincipen är baserad på UV-fluorescens.

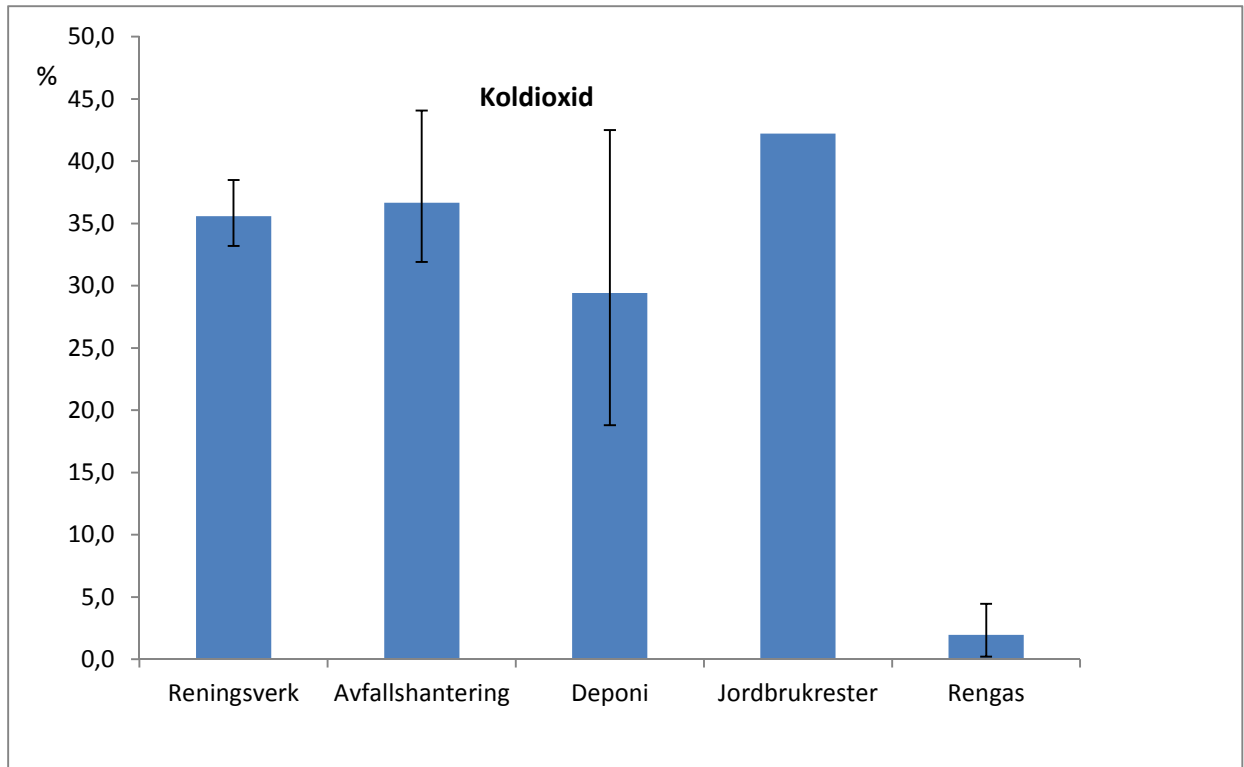
Totalt analyserades 18 biogasprover från 8 olika anläggningar runt om i Sverige:

- 7 biogasprover från reningsverk
- 3 biogasprover från avfallsanläggningar
- 1 biogasprover från rötning av jordbrukrester
- 2 biogasprover från deponi
- 5 rengasprover uppgraderade från reningsverk eller avfallsanläggningar

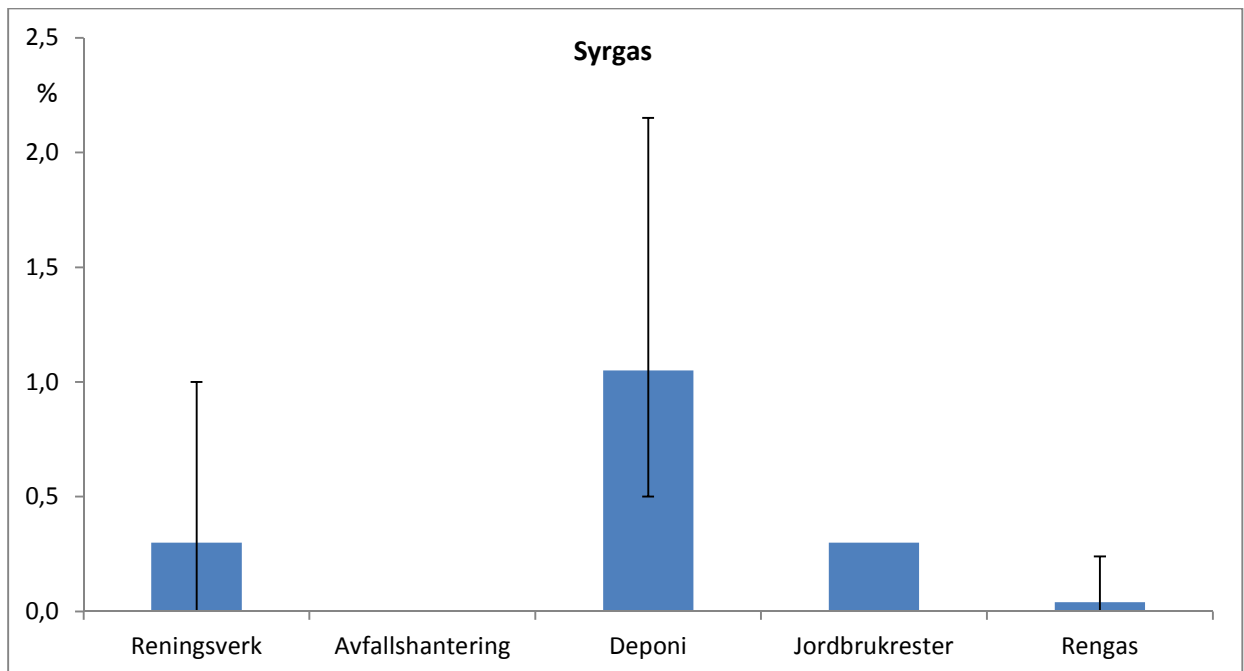
Resultaten för huvudkomponenterna visas i figurer 3.6 (metan), 3.7 (koldioxid), 3.8 (syrgas) och 3.9 (kvävgas). I figurerna presenteras medelvärdet från mätningar som gjordes indelade efter substratet. Dessutom visas också spannet mellan det lägsta uppmätta värdet samt det högsta. Relativ mätosäkerhet (95% konfidensintervall) för metan och koldioxid är uppskattad till 1,0% i intervallet 6-100%. Absolut mätosäkerhet (95% konfidensintervall) för syrgas och kvävgas är uppskattad till 0,1% i intervallet 0,1-6%.



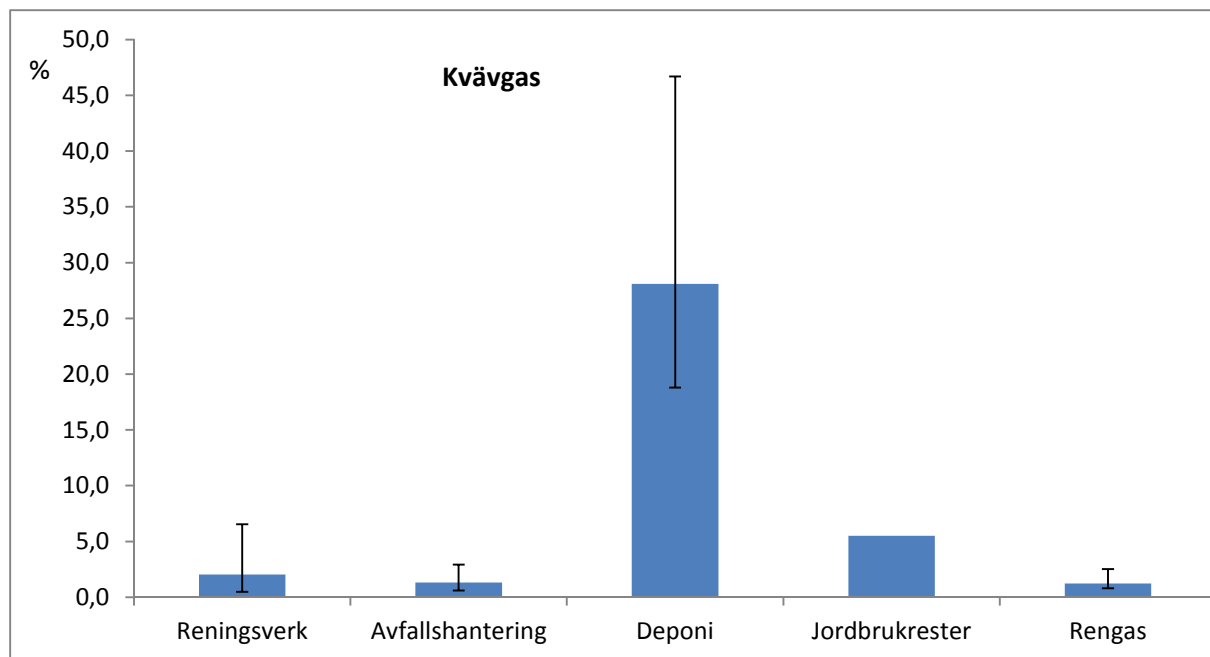
Figur 3.6: Medelvärde för metan (%-vol) i rågas från olika substrat och i rengas samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden



Figur 3.7: Medelvärde för koldioxid (%-vol) i rågas från olika substrat och i rengas samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden



Figur 3.8: Medelvärde för syrgas (%-vol) i rågas från olika substrat och i rengas samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden



Figur 3.9: Medelvärde för kvävgas (%-vol) i rågas från olika substrat och i rengas samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

Resultat sammanfattas också i Tabeller 3.6 och 3.7.

Tabell 3.6: Medelvärde för huvudkomponenter (%-vol) i rågas från olika substrat samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

| | Reningsverk | | Avfallsanläggningar | | Jordbruk | | Deponi | |
|-----------------|-------------|-----------|---------------------|-----------|----------|-------|--------|-----------|
| Antal prov | 7 | | 3 | | 1 | | 2 | |
| | Medel | Spann | Medel | Spann | Medel | Spann | Medel | Spann |
| CH ₄ | 62,0 | 60,5-64,2 | 61,8 | 57,8-65,8 | 51,5 | - | 45,8 | 42,5-49,0 |
| CO ₂ | 35,6 | 33,2-36,1 | 33,2 | 31,9-39,3 | 42,2 | - | 29,4 | 18,8-31,9 |
| O ₂ | 0,3 | <0,1-0,7 | <0,1 | <0,1 | 0,3 | - | 1,1 | 0,5-1,6 |
| N ₂ | 2,0 | 0,5-5,0 | 1,3 | 0,6-2,2 | 5,5 | - | 28,1 | 18,8-37,4 |

Tabell 3.7: Medelvärde för huvudkomponenter (%-vol) i rengas
samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

| | Rengas | |
|-----------------|--------|-----------|
| Antal prov | 5 | |
| | Medel | Spann |
| CH ₄ | 96,9 | 96,6-97,7 |
| CO ₂ | 2,0 | 0,2-2,7 |
| O ₂ | < 0,1 | <0,1-0,2 |
| N ₂ | 1,2 | 0,8-2,1 |

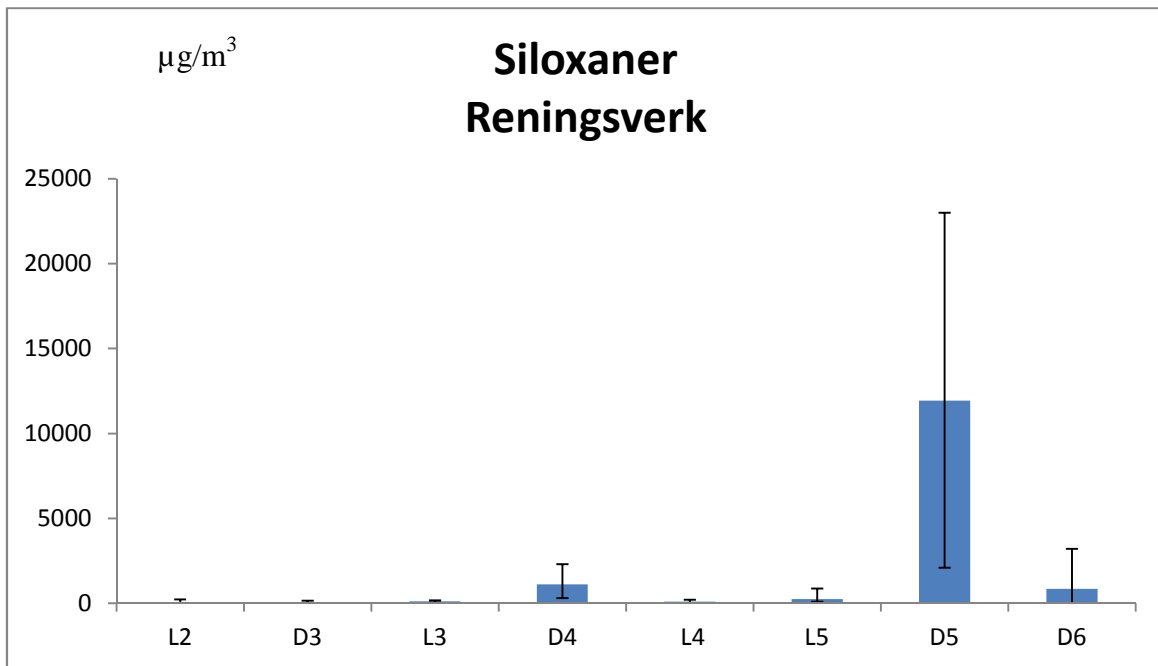
Dessa värden stämmer väl överens med de indikativa gassammansättningarna som presenteras i Marcogaz rapporten "Injection of gases from non-conventional sources into gas networks" [17]. I denna rapport anger författarna en indikativ halt av 65% för metan i biogas framställd genom rötning med ett spann mellan 50 till 80% och 45% i biogas från deponi med ett spann mellan 30 till 60%. I den här studien kan man se att halten metan i biogas framställda i reningsverk eller i avfallsanläggningar ligger runt 62% med ett relativt litet spann från 58% till 65%. Halt metan i biogas som framställts genom rötning av jordbruksrester är lite lägre, ca 52%.

Man kan notera att de högsta värden uppmätta för kvävgas och syrgas i biogas framställda i reningsverk (två värden runt 5% på 7 mätningar) kan resultera från en luftkontaminering som uppstår under själva provtagningen.

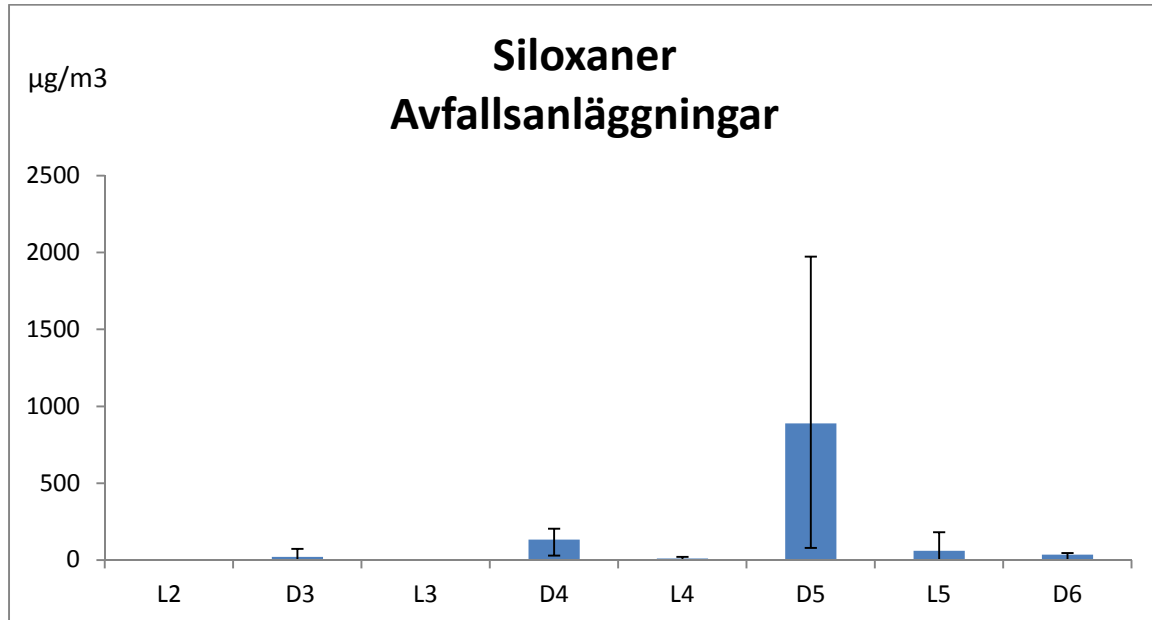
Samtliga rengaser som har analyserats i den här studien uppfyller de två krav som ställs i den svenska standarden SS15 54 38 "Krav på biogas som fordonsdrift" [18] angående huvudkomponenter dvs en metanhalt på $97 \pm 1\%$ och sammanlagda halten för koldioxid + syrgas + kvävgas på max 4% varav en syrgashalt på max 1%.

3.3.2 Siloxaner

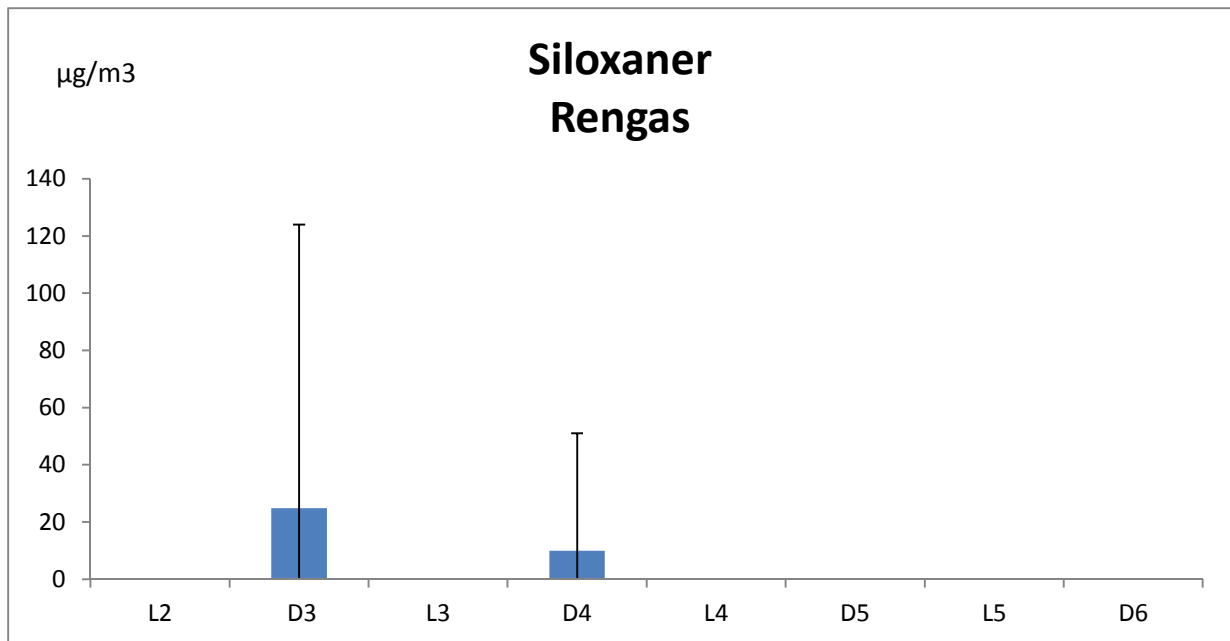
Resultaten för siloxaner visas på figurer 3.10 (siloxaner i rågas från reningsverk uttryckt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 3.11 (siloxaner i rågas från avfallsanläggningar i $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 3.12 (siloxaner i rengas i $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 3.13 (total Si i rågas från olika substrat samt i rengas uttryckt i $\text{mg Si}/\text{m}^3$). I figurerna presenteras medelvärdet från mätningar som gjordes indelade efter substrat. Dessutom visas också spannet mellan det lägsta uppmätta värdet samt det högsta.



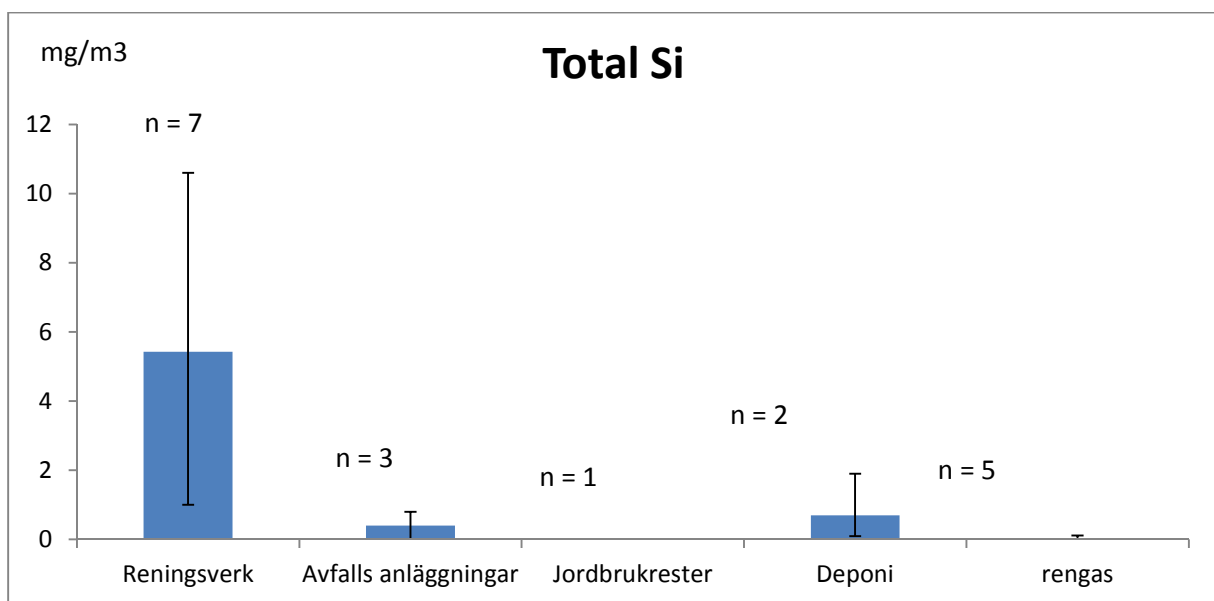
Figur 3.10: Medelvärde för siloxaner ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i rågas från reningsverk samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden



Figur 3.11: Medelvärde för siloxaner ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i rågas från avfallshanteringar samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden



Figur 3.12: Medelvärde för siloxaner ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i rengas samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden



Figur 3.13: Medelvärde för siloxaner ($\text{mg Si}/\text{m}^3$) i rågas från olika substrat och i rengas samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

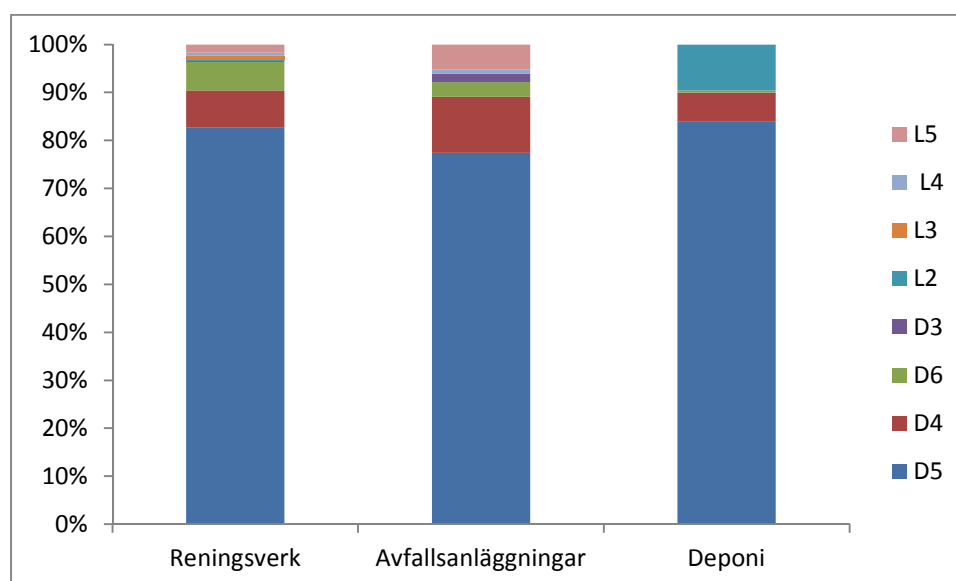
Resultat sammanfattas också i tabell 3.8.

Tabell 3.8: Medelvärde för siloxaner ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i rågas från olika substrat samt spannet lägsta-högsta uppmätta värden

| | Reningsverk | | Avfallsanläggningar | | Jordbruk | | Deponi | |
|------------|-------------|-------------|---------------------|-----------|----------|-------|--------|------------|
| Antal prov | 7 | | 3 | | 1 | | 2 | |
| | Medel | Spann | Medel | Spann | Medel | Spann | Medel | Spann |
| L2 | 40 | <5 - 220 | <5 | <5 | < 5 | - | 280 | 70 – 500 |
| D3 | 30 | <30 - 150 | 20 | <30 - 70 | < 30 | - | < 30 | < 30 |
| L3 | 110 | 30 - 160 | <5 | <5 | < 5 | - | <5 | <5 |
| D4 | 1110 | 300 - 2300 | 130 | 30 - 200 | < 15 | - | | |
| L4 | 100 | 20 - 200 | 10 | <10 - 20 | < 10 | - | < 10 | < 10 |
| D5 | 12000 | 2100 -23000 | 890 | 80 – 1980 | < 10 | - | 2500 | 300 - 4700 |
| L5 | 240 | 100 - 860 | 60 | <30 - 180 | < 30 | - | < 30 | < 30 |
| D6 | 860 | < 10- 3200 | 30 | <10 - 50 | < 5 | - | 15 | <10 – 30 |

3.4 Sammanfattning

Som förväntat innehåller rågaser från reningsverk betydligt mer siloxaner än rågas från avfallsanläggningar, från rötning av jordbrukrester och från deponi. Som visas på figur 3.13 är D5 tydligt dominerande i samtliga rågaser och står oftast för ca 80% av samtliga siloxaner. D4 är den andra mest förekommande siloxanen och D5 + D4 tillsammans bidrar till ca 90% av siloxaner i rågaser vilket stämmer väl överens med andra studier [11, 19]. I rågas från deponi finns också signifikanta halter av L2.



Figur 3.14: Andel olika siloxaner (%) i rågas från olika substrat (från medelvärden)

Trots ett relativt begränsat underlag ($n = 7$) har medelvärdet siloxanhalterna beräknats vara $14,4 \text{ mg/m}^3$ i biogas från avloppsreningsverk i den här studien. Detta kan jämföras med resultat från Towerstudien (USA) där medelvärdet för siloxanhalterna i rågas från reningsverk ($n = 50$) var 38 mg/m^3 eller från Beesestudien [20] (Tyskland) där medelvärdet för siloxanhalterna i rågas från reningsverk ($n = 308$) var $14,9 \text{ mg/m}^3$. I Beesestudien, uppmättes de högsta halterna i ett område som ligger i anslutning till en fabrik av kosmetiska produkter som använder kisel. Vissa leverantörer av förbränningsmotorer ställer krav på gaskvalitet. MAN Nutzfahrzeuge AG t.ex. ställer som krav att gasen ska innehålla mindre än 5 mg/Nm^3 metan av kisel (total halt Kisel). Detta motsvarar ca $3 \text{ mg total Si/m}^3$ biogas om halten metan i biogas är 60%. Nästintill alla biogasprov från reningsverk som analyserades i denna studie överskrider $3 \text{ mg total Si/m}^3$ biogas medan alla andra prov från de övriga substrat klarar kravet.

Siloxanhalterna som återfinns i rengas oavsett vilket substrat som rötas och vilken uppgraderingsteknik som används är mycket låg i den här studien (max $450 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ totalhalt siloxaner dvs $0,1 \text{ mg Si /m}^3$). Det är dock viktigt att påpeka att underlaget ($n = 5$) är mycket begränsat samt att det i den här studien inte återspeglas alla kombinationer substrat/uppgraderingsteknik som idag finns i Sverige. I dagsläget finns det gränsvärden för siloxaner i gas som injiceras i naturgasnätet enbart i Österrike där halten siloxaner inte får överskrida 10 mg/m^3 . Halten siloxaner i rengaser som testades i denna studie är klart under denna gräns.

Fortsättningsvis skulle det vara intressant att kartlägga halterna av siloxaner i biogas framställda från olika substrat samt i rengas i Sverige genom analys av ett statistiskt representativt antal prov. Detta underlag kan användas för jämförelse med andra länder (med förutsättning att samma analysmetod använts) där andra substrat kan rötas samt som hjälpmedel för att sätta krav på halterna siloxaner i biogas avsedd för en viss applikation samt för fordonsgas som framställs genom uppgradering av biogas.

4 REFERENSER

- [1] www.biogasportalen.se och rapporten ”Produktion och användning av biogas år 2009”, ES2010:05, Energigas Sverige
- [2] ”Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes”, *Energy Conversion and Management*, 2006, 47, 1711-1722, Dewil R., Appels L., Baeyens J.
- [3] “Siloxane Analysis in Landfill biogas: study of sample capture method and identification - quantification by HRGC-MS”, Broto-Puig F., Microphilox project, 2007, <http://www.microphilox.com/pdf/FBrotoIQSMICROPHILOX.pdf>
- [4] “Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis”. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(20), 3680-3685, Schweigkofler M., Niessner R.. Institute of Hydrochemistry, Technical University, Munich, Germany.
- [5] “Comparison of Impinger and Canister Methods for the Determination of Siloxanes in Air”, 2002, AWMA Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology, San Francisco, CA, S. Saeed, S.F. Kao, G.J. Graening
- [6] “A Summary of available Analytical Methods for the determination of Siloxanes in Biogas”, H.C. Hayes, S. Saeed, G.J. Graening, S. Kao, Air Toxics Ltd, 2002
- [7] ATL (Air Toxics Ltd) method 71 for siloxanes, <http://www.airtoxics.com/cinfo/services/landfillgas.html>
- [8] “Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on Tenax tubes and TD-GC-MS”, 2009, Proceedings Sardinia, 12th International Waste Management and Landfill symposium”, Narros A., Del Peso M.I., Mele G., Vinot M., Fernandez E., Rodriguez M.E., <http://www.otersu.es/pages/docs/383.pdf>
- [9] IUPAC Technical Report, The international harmonised protocol for the proficiency of (chemical) analytical laboratories, *Pure Appl. Chem.*, 2006, 78(1), 145-196
- [10] “Handbok för validering av analysmetoder inom laboratoriet”, SP rapport 2009:01, Magnusson B., Örnemark U., 2009
- [11] ”New technologies for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment”, WEFTEC 2003, Tower P.
- [12] “Siloxane quantification, removal and impact on landfill gas utilization facilities”, 8th annual LMOP conference and project expo, 2005, Maryland, Pierce J.L.
- [13] <http://webbook.nist.gov/>, The National Institute of Standards and Technology (NIST)
- [14]. SS-ISO 5725-1, Noggrannhet (riktighet och precision) för mätmetoder och mätresultat - Del 1: Allmänna principer och definitioner, SIS, Stockholm, 2003. Del 2: Grundläggande metod för bestämning av en standardiserad mätmetods repeterbarhet och reproducerbarhet, SIS, Stockholm, 2003. Del 3: Mellanliggande precisionsmått på en standardiserad mätmetod.

Del 4: Grundläggande metod för bestämning av en standardiserad mätmetods riktighet, Del 5: Alternativ metod för bestämning av en standardiserad mätmetods precision, Del 6: Praktisk användning av noggrannhetsvärden.

[15] Handbok för beräkning av mätosäkerhet vid miljölaboratorier, SP rapport 2003:23, översättning av NORDTEST rapporten TR537, "Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Magnusson B. , Näykki T., Hovind H., Krysell M.

[16] ISO6974 "Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography"

[17] Marcogaz rapport "Injection of gases from non-conventional sources into gas networks", 2006, (http://www.marcogaz.org/membernet/show.asp?wat=WG-Biogas-06-18_D497_FinalRecommendation.pdf)

[18] SIS, 1999, "SS 15 54 38 Motorbränslen – Biogas som bränsle till snabbgående ottomotorer (motor fuels – biogas as fuel for high-speed otto engines)"

[19] "Reduction and monitoring of biogas trace compounds", VTT Research Notes, 2496, Arnold M., 2008

[20] "Betrieboptimierung der motorischen gasverwertung durch den Einsatz von Gasreinigungsanlagen", 2007, Deponiegas 2007 FH Trier Saksa, Beese J.



Scheelegatan 3, 212 28 Malmö • Tel 040-680 07 60 • Fax 040-680 07 69
www.sgc.se • info@sgc.se
