

NOVA TEHNIKA ODREĐIVANJA UDJELA BIOGENE KOMPONENTE U TEKUĆIM GORIVIMA METODOM ^{14}C

*Ines Krajcar Bronić¹, Jadranka Barešić¹, Nada Horvatinčić¹,
Romana Krištof² i Jasmina Kožar-Logar²*

¹Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

²Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

e-mail: krajcar@irb.hr

UVOD

Povišenje koncentracije CO_2 u atmosferi tijekom 20. stoljeća posljedica je intenzivnog korištenja fosilnih goriva [1]. Smanjenje emisije CO_2 nastalog izgaranjem fosilnih goriva proizvodnjom energije iz biogenih materijala (biogoriva) danas se stimulira i poreznom politikom [2]. Prema EU direktivi 2009/28/EC [3], sva tekuća goriva trebaju sadržavati najmanje 10 % biogene komponente do 2020. godine pa se javlja potreba kontrole proizvođača i distributera goriva primjenom pouzdane metode određivanja udjela biogene komponente u gorivima.

Jedna od metoda za određivanje udjela biogene komponente u smjesi fosilnog i biogoriva je ^{14}C metoda [1,4,5] koja se zasniva na različitoj koncentraciji izotopa ^{14}C u pojedinim komponentama smjese: biogoriva odražavaju ^{14}C aktivnost suvremene atmosfere, dok fosilna goriva ne sadrže ^{14}C . Ova metoda se smatra najpouzdanijom metodom određivanja udjela biogene komponente [6] i može se primijeniti za sve vrste goriva (mješoviti komunalni otpad, otpadne auto-gume, tekuća goriva), kao i za CO_2 koji nastaje izgaranjem goriva [7]. Bilo koja mjerna tehnika koja se koristi u ^{14}C laboratorijima za datiranje može se koristiti i za određivanje udjela biogene komponente [1,4]. Te su tehnike točne i precizne, ali često skupe i dugotrajne, te je potrebno razviti brze, a ipak dovoljno pouzdane i točne tehnike [8,9].

Za tekuća goriva moguće je primijeniti tehniku direktnog mjerenja u tekućinskom scintilacijskom brojaču (LSC) uz dodatak odgovarajućeg scintilatora. Prednosti direktnog mjerenja su brza priprema uzorka i niska cijena analize, a nedostaci veća mjerna nesigurnost i problem boje, odnosno "gašenja zbog boje" (*colour quenching*), što smanjuje efikasnost brojanja. Naime, razne vrste (fosilne) matrice i biogenog aditiva zbog različitog intenziteta obojenja pokazuju različita svojstva gašenja (*quenching*). Jedan od načina rješavanja problema je priprema više kalibracijskih krivulja za

različite vrste smjesa matrica i biogenog aditiva [8]. Na Institutu "Jožef Stefan" (IJS) udio biokomponente određuje se u dva koraka: iz izmjerene vrijednosti SQP odredi se efikasnost brojanja, a zatim se iz aktivnosti uzorka izračuna udio biokomponente. Koristi se krivulja gašenja dobivena nizom od 8 uzoraka (PerkinElmer) iste poznate aktivnosti, ali različitog gašenja. Za izračun udjela biokomponente koriste se tri kalibracijske krivulje koje ovise o vrsti dodane biokomponente. U praksi se najčešće koriste dvije, i to za benzin kojemu je dodan bioetanol, te za plinska ulja kojima su dodani FAME ili FAEE (biodizel) [8].

U ovom radu ćemo prikazati novu tehniku direktnog mjerenja koja koristi karakteristike gašenja zbog boje za kalibraciju brojača te se može primijeniti za bilo koju smjesu fosilne matrice i biogenog aditiva.

UVJETI MJERENJA

U staklenim brojačkim bočicama pripremljeni su kokteli fosilnog goriva i bioetanol sa scintilatorom Ultima Gold F (UGF, PerkinElmer no. 60131479). Volumen testnog uzorka varirao je od 2 mL do 15 mL, a ostatak do 20 mL činio je scintilator UGF. Najbolja efikasnost postignuta je za 10 – 12 mL etanola u koktelu. Za sva kasnija mjerenja korišten je omjer 10 mL uzorka i 10 mL UGF. Za bioetanol je u ovim uvjetima određena efikasnost brojanja od oko 70 % uz SQP = 750, što je usporedivo s efikasnošću i SQP vrijednosti za etanol na IJS [8].

Mjerenje aktivnosti ^{14}C provedeno je u LSC Quantulus 1220, a za obradu spektara korišten je program EasyView. Svi ^{14}C spektri zabilježeni su u rasponu kanala 145 – 570. Za svaki je uzorak mjerena SQP vrijednost kao mjera gašenja. SQP (*Standard Quench Parameter*) se u LSC Quantulus dobije snimanjem spektra eksternog standardnog izvora ^{152}Eu i predstavlja kanal do kojega je snimljeno 99% spektra tog izvora.

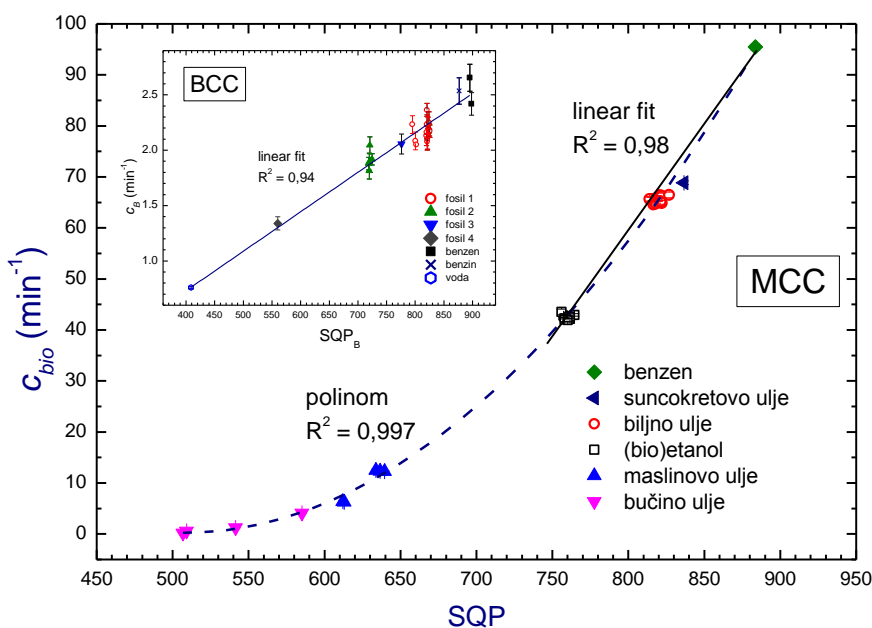
PRINCIP NOVE TEHNIKE DIREKTNOG MJERENJA

Osnovna ideja ove nove tehnike je korištenje različitih biogenih i fosilnih tekućina različitih boja i svojstava gašenja za konstruiranje krivulja kalibracije, tj. krivulja koje povezuju SQP parametar i odbroje u spektralnom području kanala 145 – 570. Potrebno je odrediti dvije kalibracijske krivulje: pozadinsku (*background calibration curve*, BCC) i suvremenu (*modern calibration curve*, MCC).

Za pozadinsku kalibracijsku krivulju (BCC, Slika 1) korišteno je nekoliko vrsta fosilnih goriva, laboratorijski čisti benzin i benzen (C_6H_6 p.a.,

Merck) bez ^{14}C i destilirana voda. Broj odbroja c_B raste linearno ($R^2 = 0,94$) s porastom SQP vrijednosti od 400 (voda) do 900 (benzen).

Za izradu suvremene kalibracijske krivulje (MCC, Slika 1) korištene su sljedeće tekućine biogenog porijekla: različite vrste ulja za domaćinstvo (biljno, suncokretovo, maslinovo, bučino), apsolutni (bio)etanol p.a., benzen pripremljen od suvremenih uzoraka (poznate ^{14}C aktivnosti). Mjerne točke u području vrijednosti SQP 500 – 900 mogu se opisati polinomom drugog reda (kvadratnom funkcijom) ($R^2 = 0,997$). Za vrijednosti SQP > 700, podaci se mogu aproksimirati i pravcem ($R^2 = 0,98$). Vidljivo je da intenzivna obojenja maslinovih i bučinih ulja daju znatno niže SQP vrijednosti i niže odbroje od ostalih vrsta ulja iako su to sve suvremeni biogeni uzorci približno jednake ^{14}C aktivnosti. Uzorci s jakim gašenjem, tj. koji imaju SQP < 570, daju odbroje vrlo bliske odbrojima *backgrounda*, te je vrijednost SQP od 570 na granici primjenjivosti ove tehnike.



Slika 1. Moderna kalibracijska krivulja (MCC) s linearnom i kvadratnom prilagodbom i odgovarajućim korelacijskim koeficijentima R^2 . Umetnuta slika: pozadinska kalibracijska krivulja (BCC) s linearnom prilagodbom.

Postupak određivanja udjela biogene komponente u nepoznatom uzorku je sljedeći: 1) izmjeri se SQP parametar i odbroji uzorka (c), 2) iz vrijednosti SQP odredi se odbroj c_B za pozadinu koristeći BCC, 3) također

iz izmjerene vrijednosti SQP uzorka, ali koristeći kvadratnu funkciju MCC, odredi se odbroj biogene tvari c_{bio} za tu vrijednost SQP.

Nepoznati uzorak predstavlja binarnu smjesu fosilnog goriva udjela f_f i biogene komponente udjela f_{bio} , tako da je $f_f + f_{bio} = 1$. Neto odbroji smjese (uzorka), $c - c_B$, mogu se prikazati kao kombinacija

$$c - c_B = f_f \times c_{B-net} + f_{bio} \times (c_{bio} - c_B) \quad (1)$$

Budući da je $c_{B-net} = c_B - c_B = 0$, za udio biogene komponente dobije se

$$f_{bio} = \frac{c - c_B}{c_{bio} - c_B} \quad (2)$$

VALIDACIJA

Za validaciju metode pripremljene su smjese raznih omjera modernih i fosilnih tekućina te je izračunat udio biogene komponente (f_{bio}) primjenom jednadžbe (2), a rezultat je uspoređen sa stvarnim udjelom f .

SQP vrijednost smjesa biljnog ulja i fosilnog goriva približno jednakih SQP vrijednosti ne ovisi o omjeru tekućina u smjesi, a odbroji rastu linearno s povišenjem udjela biogene komponente. Fosilna goriva i bioetanol razlikuju se i po sadržaju izotopa ^{14}C i po vrijednostima SQP, a u smjesama se SQP i odbroji kontinuirano mijenjaju za različite sastave smjesa. U oba slučaja izmjereni udjeli biogene komponente izvrsno se slažu sa stvarnima:

$$f_{bio} = (1,0 \pm 0,1) \times f + (0,3 \pm 0,8), \quad R^2 = 0,998 \quad (3)$$

INTERKOMPARACIJA

Rezultati usporednih mjerenja istih uzoraka plinskih ulja (dizelska goriva) i benzina u dva laboratorija (IRB i IJS) prikazani su u Tablici 1. Laboratoriji su primijenili različite metode obrade spektara snimljenih nezavisno direktnom metodom u LSC.

Benzini su općenito manje obojeni te imaju više vrijednosti SQP nego plinska ulja. Vrijednosti SQP izmjerene na IRB i IJS se dobro slažu, a veća odstupanja su opažena za plinska ulja nakon duže pohrane u laboratoriju. Oba laboratorija odredila su iste uzorke kao fosilne (br. 4 i 6, Tablica 1), a i udio biokomponente je usporediv.

ZAKLJUČAK

Određivanje udjela biogene komponente u tekućim gorivima moguće je direktnim mjerenjem sadržaja ^{14}C tekućinskim scintilacijskim brojačem. Tehnika obrade rezultata razvijena na IRB daje rezultate usporedive s

drugačijom tehnikom korištenom na IJS. Donja granica detekcije je oko 0,5 % biogene komponente, a tehnika se može primijeniti na sve vrste goriva bez obzira na fosilnu matricu i vrstu biogenog aditiva.

Tablica 1. Usporedba udjela biogene komponente u raznim vrstama goriva izmjerene primjenom dviju tehnika direktnog mjerenja ^{14}C na IRB i IJS

br.	vrsta goriva	IRB		IJS	
		SQP	f_{bio} (%)	SQP	f_{bio} (%)
1	płinska ulja	636,3	$8,2 \pm 0,8$	657,3	7 (nominalno)
2		716,9	$2,2 \pm 0,3$	742,4	$1,73 \pm 0,10$
3		758,3	$5,8 \pm 0,3$	771,8	$5,17 \pm 0,26$
4		885,8	$0 (< 0,5)$	880,3	$0,5 \pm 0,3 (< 0,52)$
5		776,8	$0,64 \pm 0,30$	776,2	$0,62 \pm 0,37$
6	benzini	841,6	$0,1 \pm 0,1 (< 0,5)$	838,9	$0,26 \pm 0,19 (< 0,57)$
7		790,7	$3,1 \pm 0,2$	790,6	$5,22 \pm 0,57$
8		823,4	$3,4 \pm 0,2$	828,4	$4,44 \pm 0,43$

LITERATURA

- [1] Dijs IJ, van der Windt E, Kaihola L, van der Borg K. Quantitative determination by ^{14}C analysis of the biological component in fuels. Radiocarbon 2006;48:315–323.
- [2] European Commission. Directive of the European Parliament and of the Council 2003/87/EC. Establishing a scheme for greenhouse gas emission allowance trading within the Community. Off J Eur Union 2003;L275:32-46.
- [3] European Parliament and Council Directive 2009/28/EC. Promotion of the use of energy from renewable sources. Off J Eur Commun 2009;L140:16-62.
- [4] ASTM D6866-12 Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. ASTM International. 2012.
- [5] Solid Recovered Fuels – Method of the determination of biomass content. European Standard EN 15440:2011
- [6] Palstra SWL, Meijer HAJ. Biogenic carbon fraction of biogas and natural gas fuel mixtures determined with ^{14}C . Radiocarbon 2014;56:7–28.
- [7] Muir GKP, Hayward S, Tripney BG, Cook GT, Naysmith P, Herbert BMJ, Garnet MH, Wilkinskon M. Determining the biomass fraction of mixed waste fuels: A comparison of existing industry and ^{14}C -based methodologies. waste management 2015, 35:293-300.
- [8] Krištof R, Kožar Logar J. Direct LSC method for measurements of biofuels in fuel. Talanta 2013;111:183–188.
- [9] Idoeta R, Pérez E, Herranz M, Legarda F. Characteristic parameters in the measurement of ^{14}C of biobased diesel fuels by liquid scintillation. Appl Radiat Isotopes 2014;93:110–113.

NEW TECHNIQUE OF DETERMINATION OF BIOGENIC FRACTION IN LIQUID FUELS BY THE ^{14}C METHOD

*Ines Krajcar Bronić¹, Jadranka Barešić¹, Nada Horvatinčić¹,
Romana Krištof² and Jasmina Kožar-Logar²*

¹Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

²Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

e-mail: krajcar@irb.hr

According to the EU Directive 2009/28/EC all (liquid) fuels have to contain at least 10 % of bio-fuel, i.e., blend of biogenic origin, by 2020. ^{14}C method is the most reliable method of determination of the biogenic fraction in fuels and various measurement techniques can be applied. A technique of direct measurement of the ^{14}C content in liquid fuel is simple and fast but has main disadvantage: different liquid colours cause different quenching and changes in the measurement efficiency.

Here we have described a new technique that uses liquids of different colours to construct modern and background calibration curves, MCC and BCC, respectively, by measuring count rates and SQP values of various modern and fossil liquids. Several types of fossil fuel, pure benzene and benzene (used as ^{14}C -free background for ^{14}C dating) were used for BCC, and various brands of domestic oil (vegetable, sunflower, olive, pumpkin), bioethanol and benzene prepared from modern samples were used MCC construction. The procedure for the unknown sample consists of: 1) measurement of the count rate and the SQP value, 2) calculation of background and modern count rates corresponding to the measured SQP value based on the BCC and MCC curves, respectively, and 3) the ratio of net count rates of the unknown sample and the modern net count rate at the same SQP represents the fraction of the biogenic component in the liquid. All samples should be measured under the same conditions. In our case these are: UltimaGold F scintillator, the ratio sample:scintillator (10 mL:10 mL), low-potassium glass vials of 20 mL volume, spectra recorded by LSC Quantulus and evaluated in the window 124 – 570. Lowest detectable biogenic fraction is 0.5 %. The technique depends neither on the fossil matrix or the biogenic additive types. The results are in good agreement with those obtained by different evaluation technique.