

Förhandsvisning av en rapport som är i korrektur, planerad utgivning vid midsommar

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE STUDY OF H₂ GAS EMISSION IN
SEALED COMPARTMENTS CONTAINING CANISTER COPPER IMMersed IN
O₂-FREE WATER

BY

ANDREAS BENGTSSON, ALEXANDRA CHUKHARKINA, LENA ERIKSSON, BJÖRN
HALLBECK, LOTTA HALLBECK, JESSICA JOHANSSON, LINDA JOHANSSON AND
KARSTEN PEDERSEN

Microbial Analytics Sweden AB



1

Odlingsmetodik

- Många mikroorganismer tål inte syre
- Metoder har utvecklats för att arbeta med syreskyende mikroorganismer
- En klassisk metodik som tillämpats av mikrobiologer i hela världen i många decennier

2

Ett odlingsrör för syrefri miljö med glasrör och butylgummikork



Miljön i rören kan anpassas

I rören finns salter och annat som mikroorganismer behöver.

Genom tillsats av olika ämnen kan vi hålla miljön syrefri och pH buffrad.

Sulfid tar bort syre.

Cystein håller redox potentialen på en låg nivå.

20% Koldioxid/karbonat i vattnet håller pH på neutral nivå.

Vi kan analysera innehållet i rören, har något bildats eller konsumerats kan vi mäta det.

Exempel: Vissa mikroorganismer bildar gasen metan, vi kan enkelt sticka en nål genom korken och ta ut ett gasprov.

Vi kan göra väldigt många rör och på så vis få ett bra statistisk underlag för våra resultat



Odlingar av anaeroba mikroorganismer 2500 rör till en fältprovtagning i Finland



5

Kan vi byta ut mikroorganismer mot koppar?

- Utmaning: Eftersom vi ska ha rent vatten kan vi inte sätta till ämnen som fångar upp rester av syre och syre som efterhand sakta kan diffundera in i röret.
- Vi har tagit oss an denna utmaning och utvecklat metodiken till "odling av koppar"

6

Kapsel-koppar i syrefritt vatten



7

Ett tidigt pilotförsök med avsiktlig syrekontamination

Copper rods from pilot test one exposed to varying amount of O₂. From left to right, 0 nmol O₂ (vials 1-3). 420 nmol O₂ (vials 4-6) and 4600 nmol O₂ (vials 7-9).



8

Försök med inte helt lyckat resultat, vi fick in en del syre, mer metodutveckling genomfördes



Metodik 1

Grinding surfaces of copper rod, starting with the grinder and then by hand



The upper part of the copper rod has shiny metallic surface of pure copper



Metodik 2

Ultrasonic cleaning of copper rods in the anaerobic box



Acid leaching of copper rods in the anaerobic box (ISO 847:2009)



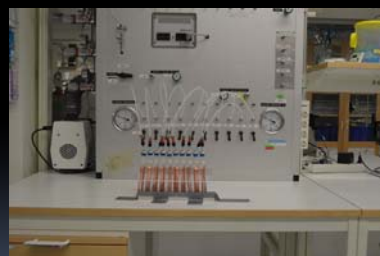
11

Metodik 3

Aluminum ring to the left is correctly clamped to make sure the vial is tightly sealed



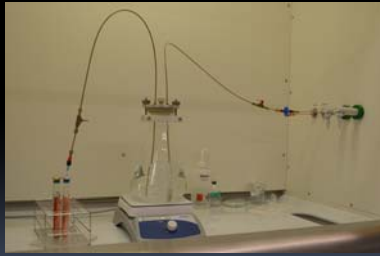
Evacuating vials and filling with N₂, using a Gas bench



12

Metodik 4

Preparing anoxic water, purge with N₂



Vials containing copper rods, filled with 16 mL water



13

Metodik 5

The anaerobic jars are evacuated and filled with N₂ at the Gas bench



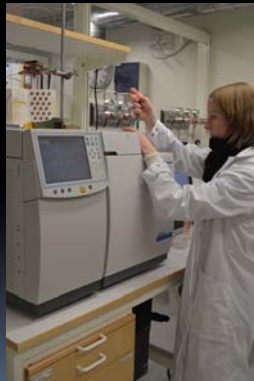
Sampling from a vial with copper rods and water



14

Metodik 6

Injecting the gas sample for analysis with the GC450



Measurement of pressure in vial after analysis



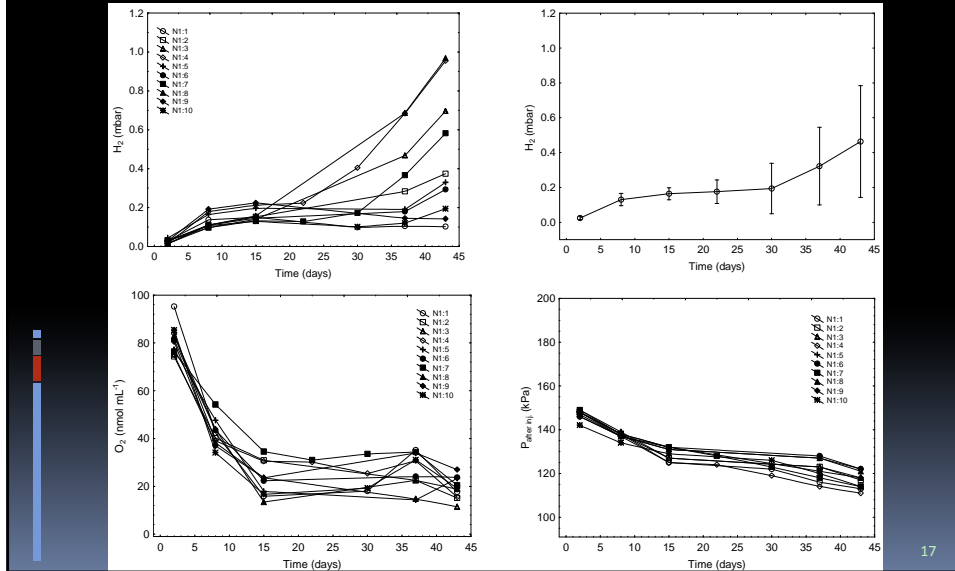
15

En försöksserie med 10 paralleller
de flesta försök har stått i 70 °C

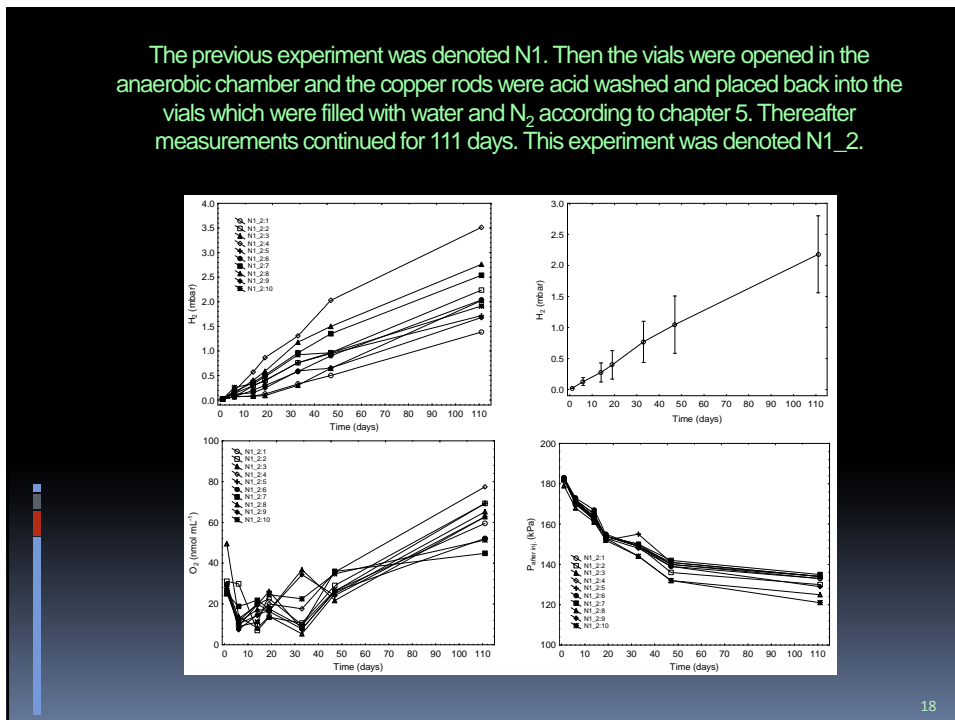


16

Figure 4-1. Experiment N1. The partial pressure of H₂ in each vial (top left); the average partial pressure of H₂ in all vials, bars show standard deviation (top right); the analyzed amount of O₂ per mL in each vial (bottom left), data below 40 nmol O₂ mL⁻¹ is from air contamination during injection, see 4.2.2 for details and the pressure in each vial after each sampling occasion (bottom right).



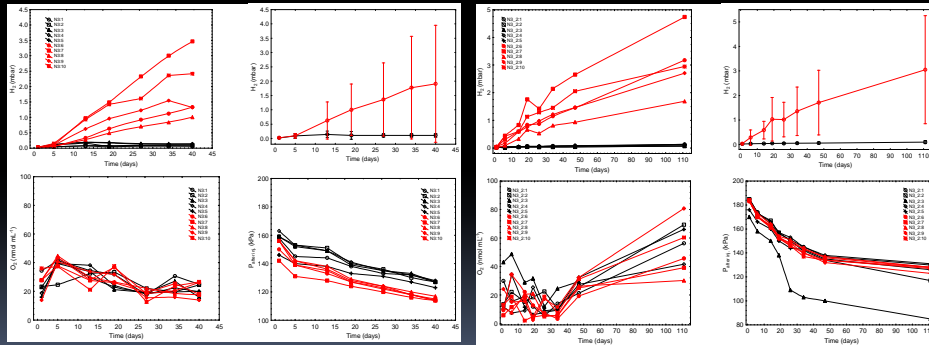
The previous experiment was denoted N1. Then the vials were opened in the anaerobic chamber and the copper rods were acid washed and placed back into the vials which were filled with water and N₂ according to chapter 5. Thereafter measurements continued for 111 days. This experiment was denoted N1_2.



Tömning av rör och nya mätningar

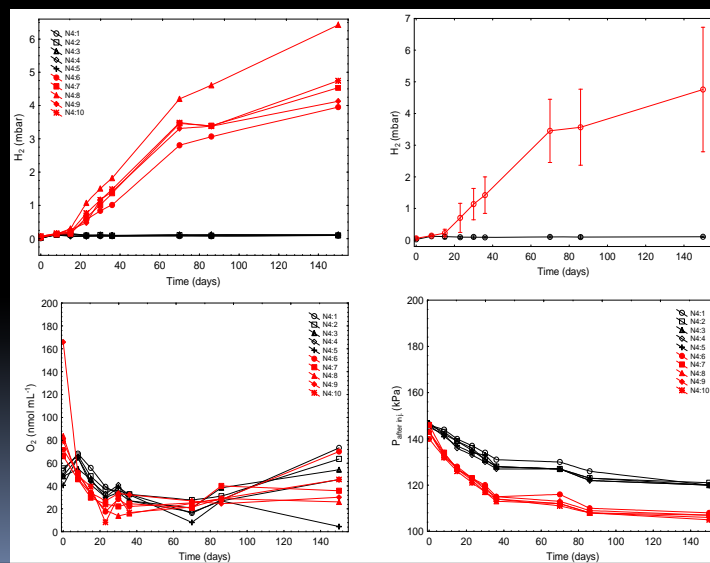
N3_1

N3_2



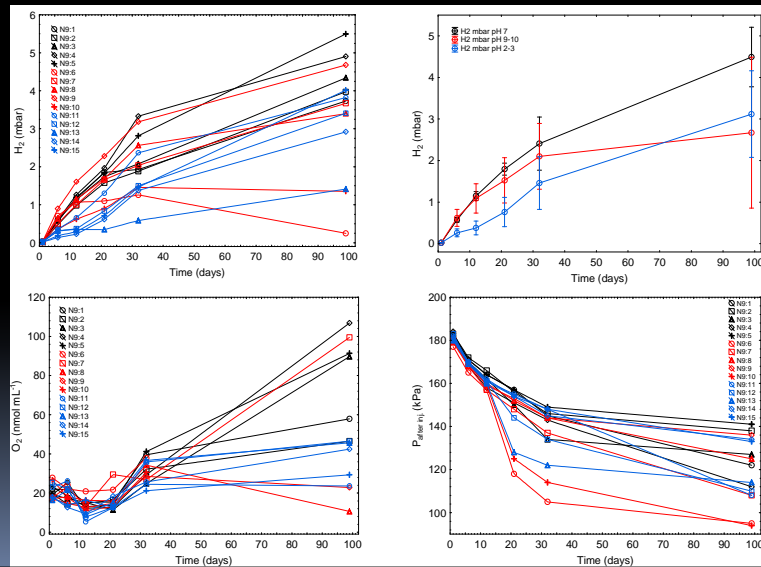
19

Medel partialtryck H₂ nära 5 mbar



20

Försök att undersöka en variabel, pH



21

SWOT-analys ("Strengths", "Weaknesses", "Opportunities" and "Threats")

- **Strengths**
 - Enkelt att genomföra försök med olika variabler, t.ex. pH, salthalt, gasmiljö, ytbehandling av kopparkorrosion och mycket annat
 - Vi har "ögonkontakt" med kopparkorrosion och kan se om de förändras synbart, t.ex. svartnar av syrekontamination
 - I princip obegränsat antal paralleller i varje försök möjligt
 - Kvantitativ analys av reaktanter och produkter över tid möjlig
- **Weakness**
 - Butylgummikorken har ett bäst före datum när vi har penetrerat den för mycket, den måste bytas med jämna mellanrum (efter 15 – 20 stick) och då måste också gasmiljön förnyas med nitrogen
 - Precision vid provtagning är mycket krävande, vi har en viss analytiker variation, måste vara vältränade på penetrering av kork och injektion på GC. Flera 1000 provtagningar och injektioner, det måste vara flera analytiker som medverkar

22

SWOT-analys ("Strengths", "Weaknesses", "Opportunities" and "Threats")

■ Opportunities

- Det bör vara möjligt att bestämma den vätgasutvecklande processens egenskaper; reaktanter och produkter
- Det bör också vara möjligt att fastställa villkoren för när vätgasprocessen kan pågå och när den inte kan göra det
- Det bör slutligen vara möjligt att noggrant bestämma reaktionshastigheter under olika förhållanden

23

Threats

- Ett okänt fenomen där butylgummikorkar, glas och koppar i vatten samverkar med vätgasbildning som resultat. Vi har inte sett ett sådant fenomen i de studier vi genomfört men det okända är ju som bekant okänt.
- Det finns en svag, och väl dokumenterad diffusion genom butylgummikorken som påverkar resultaten en del, men vad vi vet kan vi beräkna denna effekt med god precision.
- Inga andra "threats" mot metodiken har kunnat identifierats.

24