

Bepaling van zeer vluchtige organische stoffen (ZVOS) in emissies met behulp van gaschromatografie

INHOUD

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Toepassingsgebied | 3 |
| 2 | Principe | 3 |
| 3 | Bemonstering | 3 |
| 3.1 | <i>Verdunningssysteem bij bemonstering</i> | 4 |
| 3.2 | <i>Ampoules</i> | 7 |
| 3.3 | <i>Gaszakken</i> | 7 |
| 3.4 | <i>Canisters</i> | 7 |
| 4 | Analyse | 8 |
| 4.1 | <i>Injectie</i> | 8 |
| 4.2 | <i>GC-Analyse</i> | 8 |
| 4.3 | <i>Kalibratiestandaarden</i> | 8 |
| 4.4 | <i>Zuivere gassen</i> | 9 |
| 4.5 | <i>Gasmengsels</i> | 9 |
| 4.6 | <i>Verdunningssystemen voor bereiden van ijkgasen</i> | 9 |
| 5 | Validatie | 10 |
| 5.1 | <i>Interferenties</i> | 10 |
| 5.2 | <i>Validatievereisten</i> | 10 |
| 6 | Veilige bemonstering | 11 |
| 7 | Meetonzekerheid | 11 |
| 8 | Referenties | 11 |

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de bepaling in emissies van zeer vluchtige organische stoffen (ZVOS) die in gasvorm worden bemonsterd en via injectie in gasvorm door gaschromatografie worden geanalyseerd.

In de reeks van koolwaterstoffen (KWS) reikt het toepassingsgebied vanaf ~~methaan (C1)~~ **C1-koolwaterstoffen met uitzondering van methaan waarvoor ISO 25139 dient gevolgd te worden**, tot ongeveer C4-KWS maar in principe is de methode toepasbaar voor alle stoffen, die te vluchtig zijn om zonder verliezen via adsorptie op patroontjes te worden bemonsterd. Voorwaarde is wel dat de stoffen voldoende stabiel zijn om als gasstaal bewaard te worden. Componenten die reageren met andere bestanddelen van de emissie zijn dus uitgesloten. De methode is gevalideerd voor ethaan, etheen, propaan, propeen, butaan, n-buteen, methylchloride en ethylchloride. Mits beperkte validatie kunnen ook andere ZVOS met deze methode bepaald worden.

Voor de bemonstering worden houders voor gassen toegepast zoals kunststof zakken, metalen canisters en glazen of metalen ampoules.

Het meetbereik waarbinnen deze stoffen dienen te worden bepaald in de emissies is tussen 0,1 en 3 maal de emissiegrenswaarde.

Bij het validatie-onderzoek werden bepalinglimieten in de grootte-orde van 0,1 mg/Nm³ aangetoond, hetgeen volstaat voor emissiegrenswaarden tot 1 mg/Nm³.

2 PRINCIPE

De bemonstering gebeurt aan de bron in een gashouder (zak, canister, ampoule) door middel van een bemonsteringssysteem dat eventueel is uitgerust met een stoffilter, waterafscheider of verdunningssysteem. Na overbrengen worden de stalen in het laboratorium binnen de maximale bewaartermijn geanalyseerd met gaschromatografie. De gaschromatograaf is uitgerust met een gasinjectiesysteem. De gaschromatografische kolom, in combinatie met de ingestelde parameters zoals draaggasstroom en temperatuurprogramma, geeft een aangepaste retentie en scheidend vermogen om alle ZVOS van elkaar en van de andere componenten te scheiden zodat interferentievrije kwantificatie mogelijk is. Detectie gebeurt bij voorkeur met een FID detector. Alternatief kunnen ECD, MS, PID en andere detectoren worden toegepast indien de selectiviteit, gevoeligheid en lineariteit voldoen aan de criteria. Kwantificatie gebeurt door vergelijking met ijk-gasmengsels uit een gascylinder, eventueel door verdunning van ijk-gascylinders of door verdunning van de zuivere stoffen.

3 BEMONSTERING

Indien de emissies stofdeeltjes bevatten is het gebruik van een stoffilter vereist. Afzetting van stofdeeltjes in de bemonsteringsapparatuur is niet alleen ongewenst omwille van de kans op adsorptie of katalytische afbraak, maar ook zuiver mechanisch kan stof in de apparatuur tot problemen leiden die een risico betekenen voor de kwaliteit van de meting.

Een hoog watergehalte in de emissies kan leiden tot condensatie in de bemonsteringstrein of de houders hetgeen niet toelaatbaar is. Het watergehalte van de emissie dient bekend te zijn door meting, aangezien de resultaten worden uitgedrukt in de droge gassen. Wanneer het dauwpunt van de emissies boven de omgevingstemperatuur ligt (of boven de laagste temperatuur waarbij het monster zal bewaard worden) dan is een of andere vorm van waterverwijdering noodzakelijk. Dit kan zijn:

- Verwijdering door condensatie, alleen indien geen wateroplosbare of met water reagerende componenten dienen bepaald te worden
- Verdunning
- Permeatiedroger
- Droogmiddel, bv. calciumchloride

Voor de beide laatste methodes is er risico op verlies door resp. diffusie of adsorptie, en dient de recovery van de te meten componenten na droging van het staalgas gevalideerd.

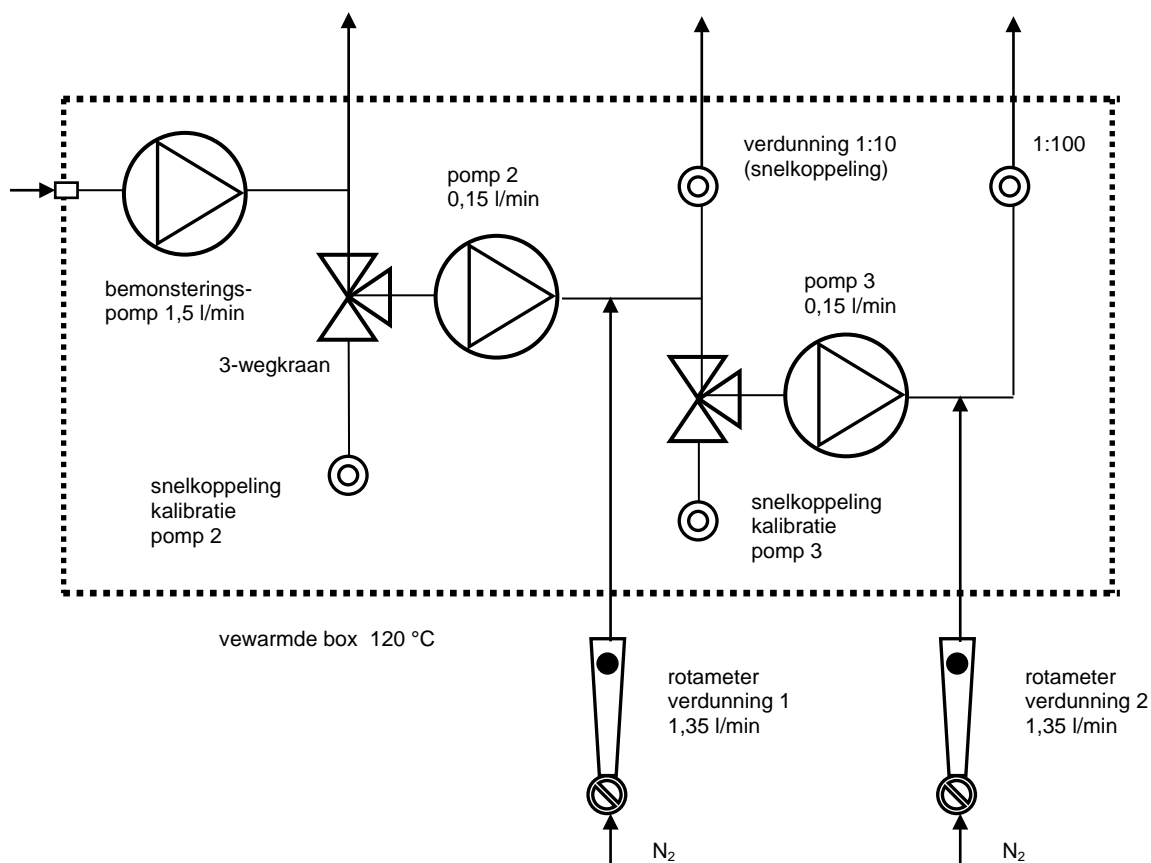
Het dood volume van de bemonsteringstrein dient minimaal te zijn, ofwel moet een purgeersysteem aanwezig zijn dat verhindert dat lucht uit de leidingen bij de start van de bemonstering in het monster terecht komt.

Verwarmde leidingen zijn niet strikt vereist. Bij vaste bemonsteringsleidingen die een aanzienlijke lengte kunnen hebben, wordt het wel als goede praktijk beschouwd om verwarmde leidingen te installeren. Ook indien zwaardere componenten of stoffen die neiging tot adsorptie vertonen mee worden bemonsterd, is het gebruik van verwarmde leidingen aangewezen.

3.1 VERDUNNINGSSYSTEEM BIJ BEMONSTERING

Bemonstering met een verdunningssysteem kan worden toegepast om het watergehalte of de concentratie van de monsters terug te brengen tot het bereik dat geschikt is voor bewaring resp. voor analyse.

Figuur 1 toont de verwarmde verdunningsbox die wordt beschreven in EPA Method 18. De verdunningen worden hierbij bereid in twee vaste stappen van 1:10 en 1:100. Hiertoe worden 2 membraanpompen met constant debiet van 150 ml/min gebruikt die zijn uitgerust met teflon membranen en een verwarmde kop. Daarnaast leveren twee rotameters met regelkraan telkens het verdunningsgas met een vast debiet van 1350 ml/min. Alle volumes dienen gekalibreerd te worden met een nauwkeurige debietsmeter om de verdunningsfactor te bepalen. De driewegkranen zijn voorzien voor deze debietskalibraties. Alternatief kan de verdunningsfactor bepaald worden via een kalibratiegas (vb. propaan) dat voor en na de verdunning gemeten wordt.

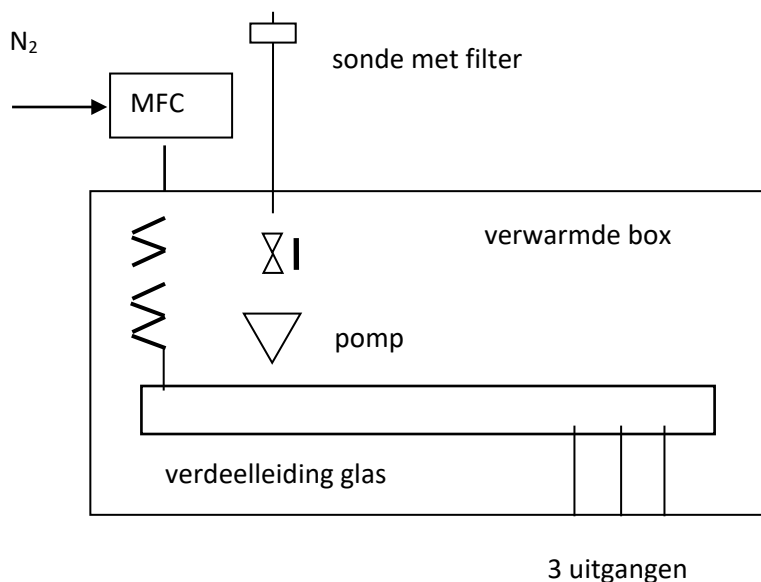


Figuur 1. EPA verwarmde verdunningsbox met twee vaste verdunningstrappen volgens EPA 18

De bemonstering gebeurt met een bijkomende pomp aan de gewenste uitstroom van de verdunningsbox, of via de gewone bemonsteringstrein die na de verdunningsbox wordt opgesteld. Door aanpassing van de debieten doorheen de rotameters kunnen de verdunningen enigszins worden aangepast.

Varianten van deze verdunningsbox zijn mogelijk, bijvoorbeeld door het vervangen van de rotameter met regelkraan door een massadebietregelaar.

De door VITO gebruikte verdunningsbox is bij wijze van voorbeeld weergegeven in Figuur 2.



Figuur 2. Voorbeeld van een verdunningssysteem voor de bemonstering van ZVOS

Het geschetste verdunningssysteem is een variante die een constante verdunning mogelijk maakt in het bereik 5 – 50.

Het systeem is ingebouwd in een verwarmde koffer waarbij de temperatuur kan worden ingesteld door middel van een regelaar. De verwarming is vereist om condensatie van water en andere componenten te vermijden. Voor ZVOS -die minder onderhevig zijn aan verlies door adsorptie of condensatie- volstaat een temperatuur van maximaal 100 °C die watercondensatie voorkomt.

Het gasmonster wordt doorheen een sonde met filter aangezogen door een pomp met verwarmde kop en in de verdeelleiding gepompt. Deze dient voldoende lang te zijn ofwel met statische mixers te worden uitgerust om een homogene menging te bekomen ter hoogte van de uitgangen. Het pompdebiet kan vast of regelbaar zijn, maar dient afzonderlijk te kunnen worden gemeten, bijvoorbeeld door het stikstofdebiet af te schakelen en aan de uitgang van de verdeelleiding te meten.

Het verdunningsgas stikstof wordt uit een gascilinder gedoseerd met een massadebietregelaar ("MFC", = mass flow controller). Het ingestelde debiet van de MFC wordt vóór de bemonstering gekalibreerd met een gasteller. De verdunningsfactor wordt bepaald door de keuze van het debiet van de MFC (0-50 l/min) en de instelling van de bemonsteringspomp (orde 1-3 l/min). De stikstof wordt in de verdunningsbox op temperatuur gebracht door een koperen spiraal.

Er zijn 3 uitgangen voorzien waarvan minstens één dient open te blijven als overflow aan een minimaal debiet van 20% van het totaaldebiet. De bemonstering aan de uitgang gebeurt door aanzuiging. Deze bemonstering mag echter geen belangrijke over- of onderdruk in de verdeelleiding veroorzaken, zoniet kan de verdunningsfactor worden beïnvloed.

Bij bemonstering met verdunning is het vereist om de verdunningsfactor bij het begin en bij het eind van de bemonstering te bepalen en het gemiddelde van de beide bepalingen te gebruiken. Indien het verschil meer dan 20 % bedraagt dan dient de bemonstering als ongeldig beschouwd te worden.

3.2 AMPOULES

Ampoules kunnen in glas of metaal zijn vervaardigd. De ampoule onderscheidt zich van de canister doordat er twee kranen aanwezig zijn. Dit betekent dat de bemonstering met ampoules meestal met doorspoeling gebeurt en dat kortstondige puntmonsters worden genomen. In dat geval zijn meerdere stalen nodig om een geldig uursgemiddelde samen te stellen voor toetsing aan de emissiegrenswaarde.

Sommige ampoules zijn voorzien van een septum dat met een injectienaald kan doorprikt worden om met een gasspuit een monster te nemen.

Ampoules zijn meer gevoelig aan bemonsterings- en transferfouten dan de andere technieken: er zijn twee kranen aanwezig, er gebeurt één extra transfer bij gebruik van een gasspuit, lekttest of drukmeting op ampoules en gasspuit is niet evident, en er is risico op verstopping van de injectienaald met septumresten. Gezien de nadelen van deze bemonsteringstechniek dient de gebruiker kwaliteitscontroles te voorzien op de volgende kritische punten:

- Volledige vulling van de ampoule: garantie bieden dat geen verdunning met het eerst aanwezige gas in de ampoule optreedt
- Lektest op de beide kranen: minstens lekttest voor de bemonstering, bij voorkeur voor en na. Vooral teflon-in-glas kranen zijn gevoelig aan ondichtheid door verdraaien of door temperatuursveranderingen: deze kranen dienen voor en na de bemonstering getest op lekken
- Gasdichtheidstest op de gebruikte gasspuit
- Test op open-zijn van de injectienaald voor en na de staalname

3.3 GASZAKKEN

Gaszakken bestaan in verschillende materialen (o.a. Tedlar, gealuminiseerd Mylar), en met verschillende afsluitsystemen (stoppen, diverse kraantjes). Het gebruikte materiaal dient onderzocht te zijn op stabiliteit voor de bewaring van de monsters.

Voor elk gebruik dienen de zakken op lek gecontroleerd.

De gaszak kan bij bemonstering in een luchtdicht vat worden geplaatst waarin een opening is voorzien voor aansluiting van de gaszak naar de bemonsteringstrein enerzijds, en een evacuatieleiding anderzijds. Door een bepaald gasvolume weg te pompen via de evacuatieleiding wordt de zak gevuld met hetzelfde volume aan staalgas.

Voor ZVOS die voldoende inert zijn en weinig risico op adsorptie vertonen kan de gaszak rechtstreeks doorheen een lekdichte pomp worden gevuld.

Door hun groter volume zijn gaszakken geschikt om gedurende een uur of een halfuur met constant debiet te worden gevuld.

3.4 CANISTERS

Canisters worden voor de bemonstering op vacuüm gebracht en worden in het algemeen gevuld met staal tot een druk die lager is dan atmosferedruk, bijvoorbeeld tot op het niveau waarbinnen de verschildruk over het capillair nog een vrij constant aanzuigdebiet garandeert. Testen uitgevoerd door VITO op een vacuüm gezogen canister van 6 liter voorzien van een capillair dat 125 ml/min bemonsteringsdebiet toelaat, resulteren in een periode van minimaal 30 min met constant aanzuigdebiet. Gezien de relatief kleine bemonsteringsstroom dienen bij het gebruik van canisters de aanzuigleidingen gepurgeerd, zodat de hoeveelheid lucht die uit de monstertrein wordt aangezogen minimaal is.

4 ANALYSE

4.1 INJECTIE

Injectie van de gasstalen kan gebeuren via een gaskraan met injectiespiraal of lus (Engels: loop) met constant volume. Deze manier van injecteren biedt het voordeel van een zeer reproduceerbaar volume aan staal.

De druk in de lus kan gelijk zijn aan de atmosferedruk, bijvoorbeeld bij het gebruik van gaszakken. Indien tijdens het vullen van de lus met monster er onder- of overdruk in de lus ontstaat, moet de lus terug atmosferisch gemaakt worden voordat de injectie in de GC wordt uitgevoerd. De druk wordt steeds gemeten.

Injectie bij lagere druk is nodig indien de transfer gebeurt uit een houder (canister of ampoule) die op onderdruk staat. Het injectiesysteem dient hiertoe voorzien te zijn van een pomp, een drukmeter en een toevoer van inertgas voor instelling van het drukevenwicht. Het werkelijk staalvolume wordt berekend met de verhouding van beide drukken.

4.2 GC-ANALYSE

De gebruikte GC-kolom dient voldoende gasstroom door te laten om het volume van de lus op korte tijd door te laten stromen, bij voorkeur minder dan 10 seconden. De tijd om de lus te ledigen bepaalt immers de minimum breedte van de gaschromatografische pieken, en is dus bepalend voor de resolutie van verschillende pieken, of het scheidend vermogen. Indien de verhouding tussen lusvolume en kolomdebiet tot langere injectietijden zou lijden, dan is een split injectie aangewezen, waarbij een grotere stroom de lus spoelt, maar slechts een deel over de kolom gaat.

Een ander essentieel kenmerk van de GC kolom is de retentie voor ZVOS. In het algemeen zal een dikfilm kolom daarom aangewezen zijn. Een minder aangewezen alternatief is de PLOT kolom, met vaste pakking, maar de wisselende activiteit van het poreus materiaal (o.a. door variërend watergehalte) en de aanwezigheid van chemisch reactieve plaatsen, betekenen een risico op veranderende retentietijden en verliezen. Voor gechlorideerde componenten, onverzadigde KWS, zuurstof- of stikstofhoudende verbindingen is het gebruik van PLOT kolommen af te raden.

De minimumvereiste voor de selectiviteit, of de gaschromatografische scheiding is dat de te bepalen component volledig gescheiden is van andere pieken. Indien de vallei rond de te meten component minder dan 10 % van de te meten piek bedraagt is de analyse geldig.

Massaspectrometrie is minder aangewezen als detectietechniek voor die stoffen waarvan de massa beneden of in de buurt van de hoofdcomponenten van de lucht liggen (water, stikstof, zuurstof, argon....). Aangezien dit voor de meeste ZVOS het geval is, zal de vlamionisatiedetector (FID) de meest aangewezen zijn.

4.3 KALIBRATIESTANDAARDEN

Kalibratiestandaarden kunnen in gascylinders worden aangekocht, hetzij als zuivere ZVOS, hetzij in mengsels en indien nodig via verdunning aangemaakt.

Om meerpuntskalibraties uit te voeren als ook voor de vereiste validaties dient de gebruiker van deze methode ook zelf verdere verdunningen van de ijk-gascylinders te kunnen bereiden. Hiertoe kunnen verschillende verdunningsmethodes worden toegepast.

4.4 ZUIVERE GASSEN

Voor de zuivere stoffen dient de leverancier een analysecertificaat van de zuiverheid te leveren. Een zuiverheid van minstens 99,5 % is vereist. De zuiverheidsgraad van het certificaat wordt in rekening gebracht bij het opstellen van de kalibratiecurves van de gaschromatograaf.

4.5 GASMENGSELS

Voor de aanschaf van gasmengsels is een maximale onzekerheid van 2 % ($k=2$) op het certificaat vereist. In de praktijk zal de gebruiker zelf nog bijkomende verdunningen moeten bereiden. Ijkgassen met één of meerdere ZVOS kunnen worden gebruikt.

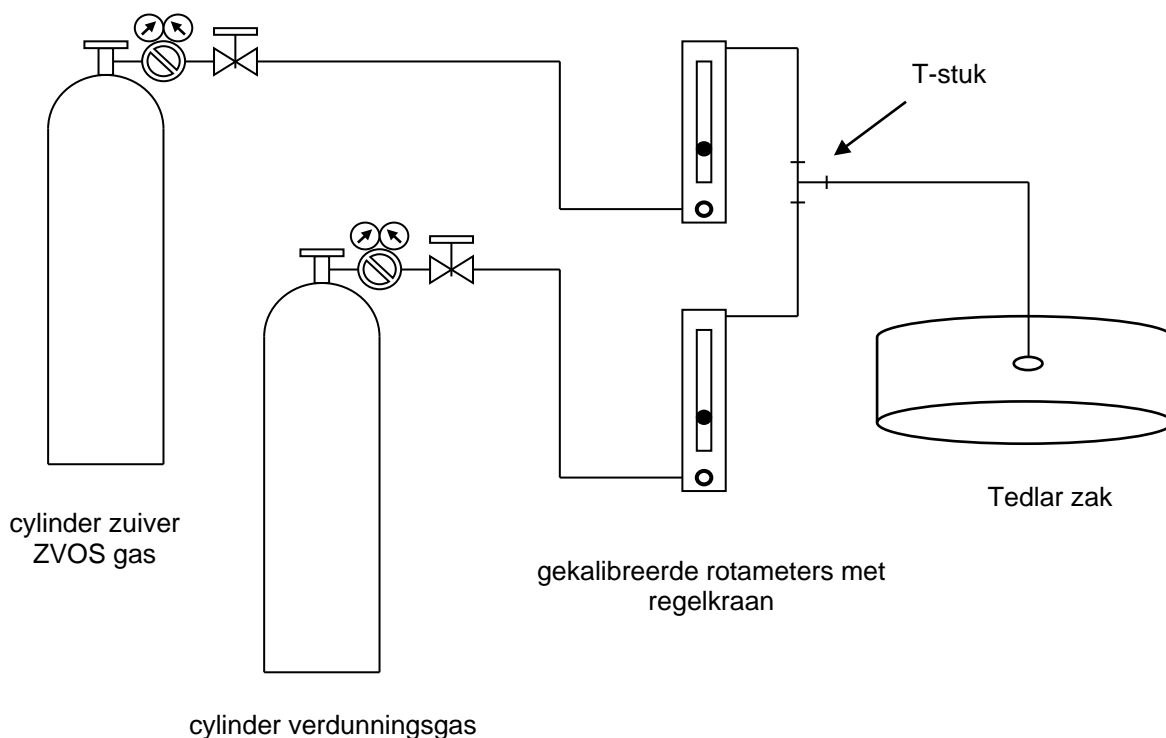
Het is aangewezen om gascilinders aan te schaffen met ZVOS-concentraties die in één stap kunnen verdund worden tot alle gewenste concentraties voor kalibraties en validaties, want de onzekerheid op de samenstelling van het verdunde ijkgas neemt toe met elke verdunningsstap.

Indien vanuit zuivere gassen wordt verdund, dan is in het algemeen tweetrapsverdunning nodig. Ondermeer om deze reden is een minimum zuiverheid van 99,5 % vereist.

4.6 VERDUNNINGSSYSTEMEN VOOR BEREIDEN VAN IJKGASSEN

Verskillende systemen voor de bereiding van verdunde ijkgasen zijn mogelijk, vertrekkend van zuivere gassen of van voorverdunde ijkgascilinders.

Figuur 3 geeft de meest eenvoudige opstelling volgens EPA Method 18, waarbij de dosering van beide gassen wordt uitgevoerd met regelkranen en gekalibreerde rotameters.



Figuur 3. Bereiding van ijkgasen door 1-stapsverdunning met rotameters volgens EPA 18

De rotameters worden gekalibreerd met een zeepvliesmeter, drycal of natte gasteller (het gebruik van droge gastellers bij de ijkgasbereiding is geen goede praktijk wegens onvoldoende nauwkeurigheid). Let op dat deze kalibraties gebeuren bij dezelfde druk en temperatuur als bij de actuele ijkgasbereiding, dit wil zeggen dat dezelfde tegendruk (leidingen, kranen etc.) na de rotameters dienen opgesteld te zijn. Om te besparen op de ijkgasen mag de ijkgasrotameter gekalibreerd worden met dragergas (stikstof of lucht), indien de totale concentratie van ZVOS beneden 5000 ppm ligt.

Een gaszak wordt met het verdunde ijkgas gevuld. De stabiliteit van de verdunning dient nagegaan gedurende de periode van ijkgasbereiding. Dit kan worden voorzien door een kalibratie vóór en na de eigenlijke verdunning.

Commerciële gasverdunningssystemen zijn beschikbaar met kritische capillairen en/of massadebietregelaars. Ook hiervoor gelden de vereisten van kalibratie en stabiliteit.

Een tweetrapsverdunning met 4 regelkranen en 4 rotameters wordt eveneens beschreven in EPA 18.

5 VALIDATIE

5.1 INTERFERENTIES

De methode is niet van toepassing indien componenten onstabiel zijn gedurende de bemonstering en/of bewaring, of wanneer ze door reacties met water of andere aanwezige componenten in de matrix verloren gaan.

Voor de gaschromatografische bepaling dient de kolom, de detector en de analyseparameters zo gekozen dat er geen interferentie van andere componenten aanwezig is. Het onderzoek naar interferenties hangt af van de onderzochte componenten en matrices, en de vereisten hiervoor zijn beschreven bij de validatievereisten.

5.2 VALIDATIEVEREISTEN

De gebruiker dient de lineariteit, herhaalbaarheid, bepalingsgrenzen en meetonzekerheid van zijn variëteit van deze methode te onderzoeken en te documenteren. Indien mogelijk dienen deze prestatiekenmerken gevalideerd te worden voor de combinatie van bemonstering en aansluitende analyse. Indien niet mogelijk dient de validatie minimaal op de analysemethode uitgevoerd te worden en dit conform de procedure CMA/6/A. In deze procedure zijn eveneens definities voor de verschillende prestatiekenmerken opgenomen.

Bij bemonstering met verdunningssysteem dient de bijdrage van de verdunning tot de meetonzekerheid te worden geëvalueerd.

Het lineariteitsonderzoek dient gebaseerd te zijn op minstens 5 concentraties + zero, in het gebied dat overeenkomt tussen 0,1 en 3 maal de emissiegrenswaarde. Voor de routine-analyses kan een kalibratie op 3 concentraties die de meetwaarden omsluiten volstaan.

Componenten die een afzonderlijke emissiegrenswaarde bezitten, dienen volledig gescheiden te zijn van andere pieken door een vallei die lager is dan 10 % voor een concentratie die overeenkomt met de emissiegrenswaarde.

De maximale termijn tot de analyse van de stalen dient te garanderen dat niet meer dan 10 % van elke component verloren gaat door bewaring.

Wanneer de te bepalen componenten of matrix verdacht kunnen worden van verliezen door chemische reacties, dan is een validatie-onderzoek van de stabiliteit met spiking op reële stalen vereist. Het verlies van de te bepalen component op niveau van de emissiegrenswaarde mag niet meer dan 10 % bedragen binnen de normale bewaartermijn.

6 VEILIGE BEMONSTERING

ZVOS komen vaak voor in bedrijven waar een risico bestaat op aanwezigheid van explosieve atmosferen. De uitrusting voor bemonstering dient in dat geval explosie veilig te zijn.

Eén mogelijkheid is het gebruik van lange leidingen en de opstelling van niet-explosie veilig materiaal buiten de Ex-perimeter. Deze oplossing is haalbaar op voorwaarde dat een explosie veilige ruimte beschikbaar is binnen 50 meter van het monsternamepunt.

Bemerking: bij het gebruik van Ex goedgekeurde personal samplers voor aanzuiging dient de volumebepaling -indien die bijvoorbeeld vereist is voor het bepalen van de verdunningsfactor- met afzonderlijke en gekalibreerde volumemeters uitgevoerd.

Bij gebruik van verdunningssystemen kan een overflow van toxische of ontvlambare gassen ontstaan. Indien deze gassen enig risico opleveren dient een veilige afvoer –bijvoorbeeld terug naar de emissiebron– of een actief-koolfilter op de overflow te worden voorzien.

7 MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient voor de bepaling van ZVOS in een gaskanaal te beschikken over een evaluatie van de meetonzekerheid, waarbij rekening moet gehouden worden met de bijdragen van de bemonstering enerzijds en van de analyse anderzijds. Bij bemonstering met een verdunningssysteem dient de bijdrage van de verdunning tot de meetonzekerheid te worden geëvalueerd.

De meetonzekerheid kan berekend worden volgens de “Guide to the expression of uncertainty in measurement” of kortweg GUM of via de alternatieve “top-down” methode die in procedure CMA/6/B beschreven wordt.

8 REFERENTIES

EPA METHOD 18 – Measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography, US EPA revision 2000

EPA compendium method TO-15 – Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially prepared canister and analysed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), US EPA 1999

NBN ENV 13005: 2003

Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid
Guide to the expression of uncertainty in measurement

ISO 25139: 2011

Stationary source emissions — Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA)

Methode CMA/6/A

Prestatiekenmerken

<http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA)

Methode CMA/6/B

Meetonzekerheid

<http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>