

Een uitgebreidere toelichting van deze begrippen is terug te vinden in de procedure CMA/6/B van het 'Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet'.

Op basis van bemonsteringen van een gesimuleerde testgasatmosfeer werd een inschatting van de meetonzekerheid gemaakt. Er werden drie bemonsteringen uitgevoerd van een droge atmosfeer, en drie bemonsteringen van een natte atmosfeer ($\pm 5\%$ vocht absoluut) op het niveau van drie maal de algemene emissiegrenswaarde. De meetonzekerheid op het niveau van de sectorale emissiegrenswaarde werd bepaald op basis van metingen in vijfvoud.

Tabel 6: Meetonzekerheid op de meting van dimethylformamide in een gasstroom

Dimethylformamide concentratie in mg/Nm ³	Bias b in %	U _{tot} %	U %
265	-10,9	2,4	15,7
2,12	-10,5	6,2	22,8

4.6 IDENTIFICATIE

In de SIM-mode (GC/MS) worden 3 specifieke ionen (m/z) per component gemeten. Identificatie gebeurt op basis van (relatieve) retentietijden (chromatografische scheiding) en aan de hand van de relatieve intensiteiten van de gemeten ionen. De relatieve intensiteiten van de ionen zijn in *Tabel 7* weergegeven. Indien de bepaling uitgevoerd wordt met een niet component specifieke detector gebeurt de identificatie enkel op basis van (relatieve) retentietijd.

Tabel 7: Relatieve intensiteiten van de ionen per component^(*)

Component	Ion 1 (m/z)	Ion 2 (m/z)	Ion 3	Rel. intens. 1 (ion 2/ion 1)	Rel. intens. 2 (ion 3/ion 1)
Dimethylformamide	73	44	42	0,88	0,42

(*) bron: MS NBS bibliotheek

(+) DB-5MS capillaire GC-kolom, in de praktijk worden de (relatieve) retentietijden van de componenten en de relatieve intensiteiten van de ionen experimenteel bepaald. Hiertoe worden calibratiestandaarden in analysereeksen met onbekende extractieoplossingen geplaatst. Monsters en standaardoplossingen worden in identieke omstandigheden geanalyseerd.

4.7 KWANTITATIEVE BEPALING

De kwantitatieve bepaling wordt uitgevoerd met behulp van relatieve responsfactoren, of alternatief met lineaire regressie zoals beschreven in CEN/TS 13649.

Indien gebruik wordt gemaakt van de interne standaardmethode, wordt de kwantitatieve bepaling uitgevoerd op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van het meest intense ion van de component die interferentievrij is en een interferentievrij ion van de inwendige standaard.

Door het grote verschil tussen de algemene en de sectorale emissiegrenswaarde, is het niet mogelijk om met eenzelfde kalibratie het volledige werkgebied lineair te bepalen met een massaspectrometer. Daarom moet een [...] kalibratiegebied gekozen worden in functie van het meetbereik tussen minstens 0,1 en 3 keer de te toetsen emissiegrenswaarde. In *Tabel 8* tot en met *Tabel 11* zijn de kalibratiegegevens van dimethylformamide weergegeven zoals ze bepaald werden tijdens de methodevalidatie.

In Tabel 8 zijn de relatieve responsfactoren [...] weergegeven [...] voor de algemene emissiegrenswaarde. In Tabel 9 zijn de relatieve responsfactoren [...] weergegeven [...] voor de sectorale emissiegrenswaarde.

Tabel 8: Relatieve responsfactoren i.f.v. de concentratie (algemene emissiegrenswaarde)

Component	Relatieve responsfactoren					gemiddelde
	± 10 mg/m ³	± 50 mg/m ³	± 100 mg/m ³	± 200 mg/m ³	± 300 mg/m ³	
Dimethylformamide	0,330	0,440	0,464	0,479	0,480	0,439 ± 0,063

Tabel 9: Relatieve responsfactoren i.f.v. de concentratie (sectorale emissiegrenswaarde)

Component	Relatieve responsfactoren					gemiddelde
	± 0,06 mg/m ³	± 0,2 mg/m ³	± 0,4 mg/m ³	± 2 mg/m ³	± 7 mg/m ³	
Dimethylformamide	0,207	0,213	0,214	0,234	0,262	0,226 ± 0,022

Tijdens de validatiestudie werd ook een kalibratie uitgevoerd door middel van lineaire regressie. In Tabel 10 zijn de modelafwijkingen weergegeven voor de algemene emissiegrenswaarde. In Tabel 11 zijn de modelafwijkingen weergegeven voor de sectorale emissiegrenswaarde.

Tabel 10: Afwijkingen van de ijkpunten ten opzichte van de concentratie uit de regressierechte (algemene emissiegrenswaarde)

	Concentratie (µg/g)	Berekende Concentratie (µg/g)	Afwijking
±0,1 x EGW	10,4	11,4	8,8%
±0,5 x EGW	105	100	-5,0%
±1 x EGW	206	202	-1,9%
±2 x EGW	290	293	0,7%
±3 x EGW	405	407	0,5%

Tabel 11: Afwijkingen van de ijkpunten ten opzichte van de concentratie uit de regressierechte (sectorale emissiegrenswaarde)

	Concentratie (µg/g)	Berekende Concentratie (µg/g)	Afwijking
±0,03 x EGW	0,099	0,084	-15%
±0,1 x EGW	0,29	0,25	-12%
±0,4 x EGW	1,06	0,93	-12%
±1 x EGW	3,28	3,15	-3,9%
±3,5 x EGW	10,5	11,3	7,4%

De kwantitatieve bepalingen zijn toestelafhankelijk. Indien de bepaling wordt uitgevoerd met een niet component specifieke detector, gebeurt de bepaling aan de hand van de retentietijd en op basis van de oppervlakte van de desbetreffende chromatografische piek. De alzo bekomen resultaten wordt gecorrigeerd voor het desorptierendement.

5 BEREKENINGEN

5.1 KALIBRATIE MET RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Als volgens de interne standaardmethode gewerkt wordt kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van relatieve responsfactoren (RRF).

$$RRF_x = \frac{A_x}{C_x} \cdot \frac{C_{IS}}{A_{IS}}$$

met	RRF _x	:	relatieve responsfactor component x
	A _x	:	piekoppervlakte 1 ^e , 2 ^e of 3 ^e ion (m/z) van de component x
	C _x	:	concentratie component x in de standaardoplossing (µg/g)
	C _{IS}	:	concentratie inwendige standaard in de standaardoplossing (µg/g)
	A _{IS}	:	piekoppervlakte 1 ^e , 2 ^e of 3 ^e ion (m/z) van de inwendige standaard

Hoeveelheid component op carboxen 1000:

$$m_x = \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot \frac{m_{IS}}{D.E._x} \cdot 100$$

met	m _x	:	massa component x op Carboxen 1000 (µg)
	A _x	:	piekoppervlakte 1 ^e , 2 ^e of 3 ^e ion (m/z) van de component x
	m _{IS}	:	massa inwendige standaard in de standaardoplossing (µg)
	A _{IS}	:	piekoppervlakte 1 ^e , 2 ^e of 3 ^e ion (m/z) van de inwendige standaard
	D.E. _x	:	desorptie - efficiëntie (%) component x
	RRF _x	:	relatieve responsfactor component x

5.2 KALIBRATIE MET KALIBRATIERECHTEN

In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie - oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het lineair gebied. De kalibratie moet uitgevoerd worden met lineaire regressie:

$$A_x = f_x \cdot m_x + b_x$$

met	A _x	:	piekoppervlakte 1 ^e , 2 ^e of 3 ^e ion (m/z) van de component x
	m _x	:	massa van component x in het geïnjecteerde extract
	f _x	:	richtingscoëfficiënt van de kalibratierechte
	b _x	:	intercept van de kalibratierechte

De massa van specifieke componenten in het staal kan dan bepaald worden aan de hand van de kalibratierechte. De zo bekomen massa dient nog wel gecorrigeerd te worden voor de desorptierendement.

5.3 GEMETEN CONCENTRATIE IN EMISSIE

met C_x : concentratie component x in emissie (matrix lucht) (mg/Nm³)

$$C_x = \frac{m_x}{V} \cdot \frac{1013,25}{p} \cdot \frac{T}{273,15} \cdot k$$

m_x	:	massa component x op carboxen 1000 (µg)
V	:	monstervolume (l) (bij p en T)
p	:	druk gemeten bij monstervolume (mbar)
T	:	temperatuur gemeten bij monstervolume (°K)
k	:	correctiefactor voor het vochtgehalte

Opmerking: normaalcondities zijn gerefereerd naar 1013,25 mbar; 273,15 °K; droog gas. Indien de bemonsterde gasstroom droog was bij de bepaling van het volume (V); is de correctiefactor (k) gelijk aan 1.

6 REFERENTIES

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), LUC/0/005, Essentiële kwaliteitseisen voor emissiemetingen, <http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

CEN/TS 13649: 2014, Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), LUC/IV/000, Bemonstering van individuele vluchtige organische stoffen in een gasstroom, <http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

Compendium voor monsterneming en analyse in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA), 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), CMA/6/B, Meetonzekerheid, <http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>

Goelen, E., Lambrechts, M., Geyskens, F. en Rymen, T., VITO (April 1991), Een nieuwe techniek en vernieuwde infrastructuur voor het genereren en bemonsteren van werkplaatsatmosferen.

VLAREM II

Besluit van de Vlaamse regering van 1 juni 1995 houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne.

<http://navigator.emis.vito.be/milnav-consult/consultatieLink?wettekstId=263&appLang=nl&wettekstLang=nl>