

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.

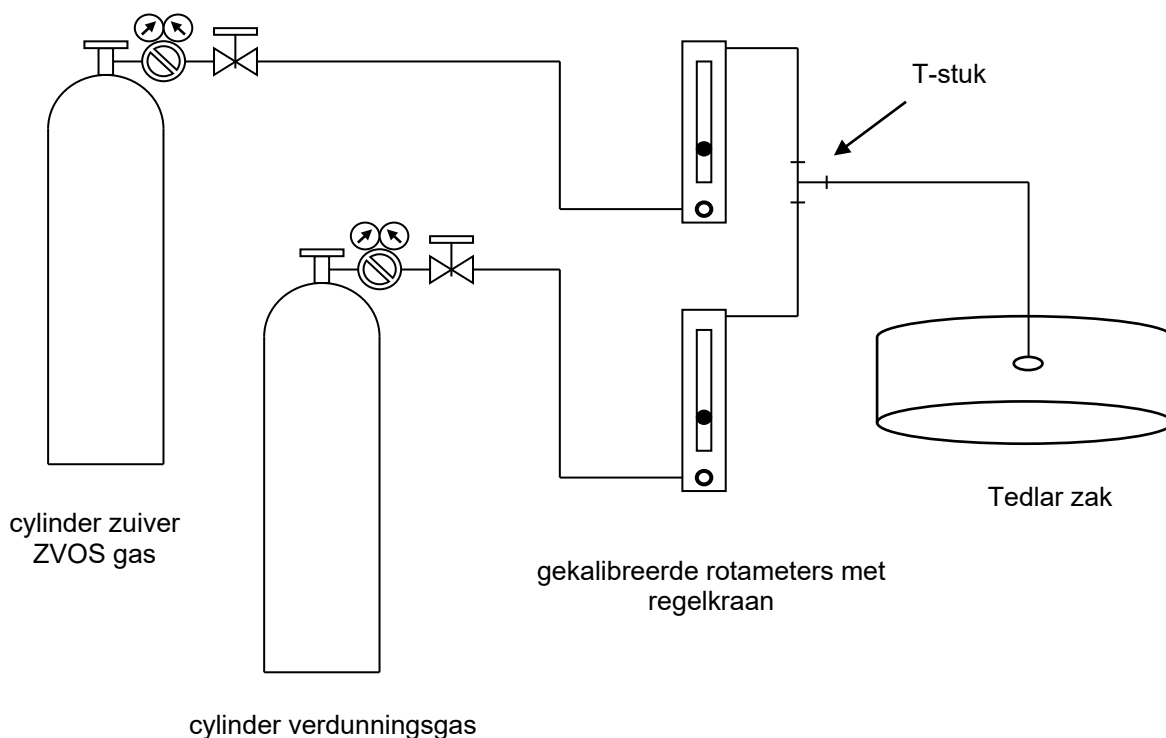
Het is aangewezen om gascylinders aan te schaffen met ZVOS-concentraties die in één stap kunnen verdund worden tot alle gewenste concentraties voor kalibraties en validaties, want de onzekerheid op de samenstelling van het verdunde ijkgas neemt toe met elke verdunningsstap.

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

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

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>