

Bepaling van het gehalte gasvormig fenol in een geleide gasstroom

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Bemonsteringsprocedure	3
3.1	Vorbereiding	4
3.2	Controles	4
3.3	Bemonstering	4
3.4	Andere te registreren parameters	5
4	Uitrusting	5
4.1	Bemonsteringsapparatuur voor isokinetische bemonstering	5
4.1.1	Sonde	6
4.1.2	Filter en filterhouder	6
4.1.3	Te gebruiken materialen	7
4.1.4	Eenheid met pomp en gasmeter	7
4.1.5	Wasflessen	7
4.1.6	Barometer	8
4.2	Bemonsteringsapparatuur voor niet-isokinetische bemonstering	8
4.2.1	Sonde	8
4.2.2	Deeltjesfilter	9
4.2.3	Verbindingsstuk tussen de verwarmde deeltjesafscheider en de wasflessen	9
4.2.4	Materialen	9
5	Analyseprocedure	9
6	Berekeningen	9
6.1	Aangezogen gasvolume onder normaalomstandigheden	9
6.2	Hoeveelheid fenol in de absorptievloeistof	10
6.3	Fenolconcentratie in de gasstroom	10
7	Aandachtspunten	10
8	Validatie	11
9	Meetonzekerheid	12
10	Referenties	12
	BIJLAGE 1: ALTERNATIEVE ANALYSEMETHODE ZONDER DERIVATISERING	14

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft de methode voor bemonstering van gasvormig fenol en is van toepassing op geleide gasstromen met fenolconcentraties tot 60 mg/m³ onder normale druk- en temperatuurscondities. De ondergrens van de methode wordt bepaald door de bepalinglimiet van de analysemethode. Volgens Vlareem moet minimaal tussen 0,1 en 3 x EGW gemeten kunnen worden.

2 PRINCIPE

Met behulp van een verwarmde sonde wordt vanuit het gaskanaal een representatief staal genomen. Deeltjes en stof worden uit de bemonsterde gassen verwijderd door filtratie. De gasvormige fenolen worden daarna opgevangen in wasflessen met absorptiereagens (water) en vervolgens geanalyseerd volgens methode WAC/IV/A/001. Deze analysemethode schrijft een extractie, derivatisering, zuivering en analyse van de stalen met GC-MS voor. **Onder 5 worden eveneens 2 alternatieve analysemethoden en hun toepassing beschreven.**

Speciale voorzorgen zijn vereist bij het bemonsteren van gasstromen met druppels of met waterdamp verzadigde gassen. Waterdruppels kunnen een hoog gehalte aan fenolen bevatten en de mate waarin ze mee bemonsterd worden, kan de resultaten beïnvloeden. Daarom moet in dergelijk geval isokinetisch en bij aanwezigheid van stof met een verwarmde sonde met filter op 120°C bemonsterd worden. Bij aanwezigheid van druppels dient ook steeds een rastermeting te worden uitgevoerd.

In met deeltjes beladen gasstromen wordt de afscheiding van gasvormige fenolen gerealiseerd door gebruik van een filtertemperatuur van 120 °C. Bij afwezigheid van stof kan zonder filter worden gewerkt. In dat geval kan er bij niet gesplitste gasstromen eventueel ook een niet verwarmde sonde gebruikt worden die na de bemonstering wordt uitgespoeld.

3 BEMONSTERINGSPROCEDURE

De bemonstering moet standaard op een minimum aantal punten van de meetdoorsnede worden uitgevoerd, afhankelijk van de vorm en de afmetingen van het gaskanaal. De keuze van het aantal punten en meetduur gebeurt volgens de EN-13284-1. Voor gasvormige componenten is een 1-puntsmeting in niet verzadigde gasstromen toegestaan indien voldaan is aan één **van** de voorwaarden voor homogeniteit die gespecificeerd zijn in de procedure “Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen” (LUC/0/005). Bij aanwezigheid van druppels in de gasstroom, bijvoorbeeld na een natte scrubber, moet altijd een isokinetische bemonstering worden toegepast en moet er een rastermeting worden uitgevoerd. In het andere geval mag de bemonstering niet-isokinetisch met een rechte verwarmde sonde zonder nozzle worden uitgevoerd waarbij een constant aanzuigdebiet wordt ingesteld.

3.1 VOORBEREIDING

- Reinig de sonde en de filterhouder vóór elke reeks metingen en installeer een nieuwe filter;
- Gebruik een zuivere en droge aanzuigleiding en spoel de wasflessen vóór elke bemonstering zorgvuldig met absorptievloeistof (water dat vrij is van organische contaminatie). Vul de wasflessen daarna met het vereiste volume absorptievloeistof; tenminste 2 wasflessen worden na mekaar in een ijsbad geplaatst.

3.2 CONTROLES

- Controleer de gassnelheden in de monsternamapunten en bereken de bemonsteringsparameters die in elk punt moeten ingesteld worden (debiet, bemonsteringsduur, ...) indien een isokinetische monsterneming vereist is,
- [...]
- Verwarm de sonde en het filterhuis voor tot de vereiste temperatuur en controleer de goede werking van de sonde;
- Controleer de bemonsteringstrein bij deze temperatuur - indien de veiligheid dat toelaat -vóór elke bemonstering op lektheid (voorwaarden zie procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen' (LUC/0/005);
- Voor elke meetreeks en tenminste 1 keer per dag moet een blanco van de uitrusting genomen worden (zie 7);

3.3 BEMONSTERING

Als de bemonsteringsopstelling van Figuur 1 gebruikt wordt, geldt volgende procedure:

- [...]
- Installeer de **voorverwarmde** sonde in het gaskanaal [...];
- Registreer de gastellerstanden;
- Start de pompen en stel de vereiste aanzuigdebieten in; het aanzuigdebiet van de bemonsteringstrein voor fenol bedraagt ± 5 l/min. De nodige aandacht moet besteed worden om te vermijden dat de inhoud van de wasflessen teruggezogen wordt ten gevolge van een onderdruk in het gaskanaal of ten gevolge van drukvariaties in de monsternemingslijn bij het opstarten van de pompen (zie 7). **Indien met gesplitste gasstromen gewerkt wordt, dan wordt bij het opstarten eerst de pomp in de secundaire bemonsteringslijn aangeschakeld en pas daarna de hoofdpomp (hoger aanzuigdebiet).**
- Controleer de aanzuigdebieten regelmatig en regel deze indien nodig bij. Registreer de druk, temperatuur, debieten en gastellerstanden. Als de bemonstering op verschillende punten uitgevoerd moet worden, verplaats de monsternamesonde dan van punt tot punt zonder de pompen te stoppen en stel de bemonsteringsparameters in afhankelijk van een isokinetische bemonstering (debieten regelen) of een niet-isokinetische bemonstering (debieten of bemonsteringsduur); Bij verandering van de meetopening, moet de pomp worden uitgeschakeld. In geval van een isokinetische bemonstering met zijstroom volgens Figuur 1, kan het debiet doorheen de zijstroom constant gehouden worden.
- Aan het eind van de bemonstering wordt de hoofdpomp eerst gestopt, daarna de secundaire pomp. Registreer de gastellerstanden opnieuw. Haal de sonde uit het gaskanaal.
- Koppel de wasflessen met aanzuigleiding los van de sonde; zie 4.1.1 of 4.2.1 voor het eventueel spoelen van niet verwarmde delen;

- Sluit de wasflessen af en giet de inhoud ervan later onder zuivere omstandigheden over in recipiënten voor analyse in het laboratorium. Spoel de wasflessen na het overbrengen van de absorptievloeistof nog goed na met water en voeg dit spoelsel eveneens bij de absorptievloeistof. Bepaal de totale hoeveelheid absorptievloeistof (volumetrisch of gravimetrisch minstens tot op 1 g of 1 ml nauwkeurig);

Het te bemonsteren gasvolume en de bemonsteringsduur worden bepaald door de verwachte fenol-concentratie en de detectielimiet van de analysemethode en door de vereiste uitmiddellingsperiode. Indien een rastermeting vereist is, dan zal de bemonsteringsduur in overeenstemming zijn met de EN 13284-1 en bedraagt de bemonsteringsduur minimaal 30 minuten.

3.4 ANDERE TE REGISTREREN PARAMETERS

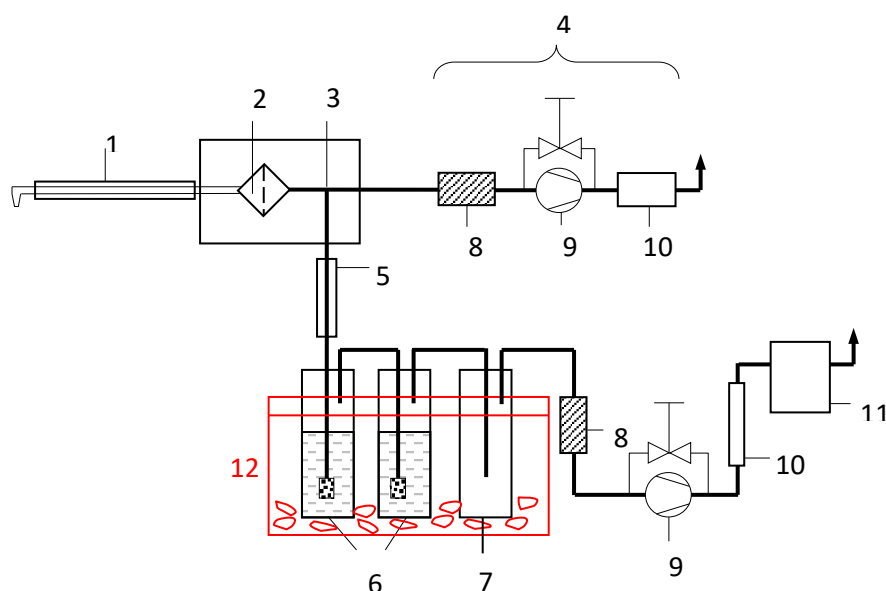
Afhankelijk van het doel van het testprogramma, kan het noodzakelijk zijn om andere parameters te meten gedurende de bemonsteringsperiode:

- Snelheden en temperatuur van de geëmitteerde gassen, samen met een continue meting van deze parameters op een referentiepunt indien het debiet niet constant is.
- Watergehalte omdat dit vaak nodig is om de fenol-concentratie onder standaardomstandigheden uit te drukken.
- de CO₂- of O₂-concentratie.

4 UITRUSTING

4.1 BEMONSTERINGSAPPARATUUR VOOR ISOKINETISCHE BEMONSTERING

Figuur 1 geeft een voorbeeld van de bemonsteringsapparatuur voor de isokinetische bemonstering van fenol met zijstroom. De isokinetische bemonstering volgens EN 13284-1 vereist dikwijls aanzuigdebieten die hoger zijn dan toegelaten voor de wasflessen die bij de fenol-bemonstering gebruikt worden. Daarom wordt bij deze opstelling na de filter slechts een deel van de gassen doorheen de wasflessen gezogen. Een bemonsteringssysteem zonder zijstroom kan eveneens toegepast worden voor de isokinetische bemonstering indien voldaan is aan de vereisten voor de absorptie-efficiëntie. De verwarmde sonde en nozzle moeten voldoen aan de vereisten van de EN 13284-1, maar aangezien deze delen dikwijls uit borosilicaatglas vervaardigd zijn en dit moeilijk te bewerken valt binnen de kleine toleranties die volgens deze norm opgelegd worden, zijn de vereisten betreffende de rand van de nozzle minder streng.



- | | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| 1 verwarmde sonde | 7 veiligheidswasfles (optioneel) |
| 2 verwarmde deeltjesfilter | 8 droger |
| 3 verwarmd T-stuk | 9 pomp |
| 4 hoofdstroom | 10 debietmeter |
| 5 verwarmde leiding | 11 gasmeter |
| 6 wasflessen gevuld met water | 12 ijsbad |

Figuur 1: Isokinetische bemonsteringsuitrusting

4.1.1 SONDE

De sonde moet temperatuurgecontroleerd zijn en ingesteld worden op 120°C om een mogelijk verlies aan fenol ten gevolge van de reactiviteit en oplosbaarheid te voorkomen. Koude punten tussen filterhuis en wasflessen moeten vermeden worden. Indien de leiding naar de wasflessen niet verwarmde delen bevat, dan dient die na de bemonstering gespoeld te worden en moet dit spoelsel mee geanalyseerd en verrekend worden.

De inwendige nozzlediameter bij de isokinetische bemonstering dient minimum 6 mm te bedragen.

Bij de bemonstering van stofvrije gassen kan een niet-verwarmde sonde zonder filter worden gebruikt bij een meting met een opstelling zonder zijstroom. De sonde dient in dat geval na de bemonstering gespoeld te worden.

4.1.2 FILTER EN FILTERHOUDER

De deeltjesafscheider moet een filtermateriaal bevatten met een efficiëntie >99,5% bij een testaërosol met een mediane diameter van 0,3 µm (of 99,9% bij een testaërosol met een mediane diameter van 0,6 µm) bij het maximaal toelaatbaar debiet over de filter om te voorkomen dat meetfouten ontstaan doordat kleine deeltjes met fenolische verbindingen in de wasflessen

terecht komen en mee geanalyseerd worden. Filters met de meest geschikte eigenschappen voor dit doel zijn vlakfilters: borosilicaat glasvezelfilters of kwartsvezelfilters zijn geschikt.

De filterhouder moet eveneens verwarmd worden op 120 °C.

4.1.3 TE GEBRUIKEN MATERIALEN

Alle delen van de uitrusting vóór de wasflessen die in contact komen met de gassen, met inbegrip van de nozzle, dichtingen en flexibele verbindingstukken moeten tegen corrosie en hoge temperatuur bestand zijn. Het materiaal van de uitrusting mag geen fenolische verbindingen of andere in het gas te bepalen componenten adsorberen of ermee reageren.

Toegelaten materialen voor de nozzle zijn kwarts of glas en voor de liner in de sonde kan borosilicaatglas of kwartsglas gebruikt worden. PTFE (polytetrafluoreen) mag ook gebruikt worden bijvoorbeeld voor dichtingen of flexibele verbindingstukken. Roestvrij staal mag niet gebruikt worden, aangezien dit in bepaalde gevallen fenolverliezen kan teweegbrengen. De vereisten voor het materiaal zijn minder streng voor de delen van het bemonsteringssysteem na de wasflessen (pompen, gasmeter), maar ook hier wordt materiaal aanbevolen dat bestand is tegen corrosie.

Door een T-stuk na de filter te plaatsen kunnen gasdebieten rond 5 l/min in de aftakking naar de wasflessen voor fenol ingesteld worden. Het gasdebiet in de hoofdstroom dat afhankelijk is van de isokinetische instelling, ligt gewoonlijk hoger. Het bemonsteringssysteem moet zodanig ontwikkeld worden dat er geen condensatie tussen de filter en het T-stuk kan optreden. Dit kan verwezenlijkt worden door deze delen in dezelfde behuizing te verwarmen.

4.1.4 EENHEID MET POMP EN GASMETER

De eenheid met pomp en gasmeter in de hoofdstroom moet een regeling/kraan en debietmeter hebben om te kunnen voldoen aan de isokinetische criteria. De eenheid met pomp en gasmeter in de fenol-bemonsteringslijn moet instelbaar zijn op ± 5 l/min. Vóór de pompen wordt een toestel om water te verwijderen geplaatst, een condensor of droger bijvoorbeeld. De pomp zelf moet lekdicht zijn.

De maximum toegelaten relatieve uitgebreide onzekerheid van de gasvolumemeter en van de temperatuur- en drukmeting ter hoogte van de gasmeter is opgenomen in procedure LUC/0/005.

4.1.5 WASFLESSEN

Figuur 2 geeft de afmetingen van de impinger die gebruikt werd bij de validatie van de bemonstering van fenol in water en analyse met de 4-amino-antipyrine-methode (VITO-rapport 2003/MIM/R/136).

materiaal:	borosilicaatglas
volume:	± 250 ml per impinger
absorptie-efficiëntie:	groter dan 95%

De absorptie-efficiëntie kan gecontroleerd worden door twee of meer wasflessen na mekaar te plaatsen en de laatste impinger na de monsterneming afzonderlijk te analyseren. De voorwaarden voor de bepaling van de absorptie-efficiëntie en het criterium zijn opgenomen onder 7.

4.2.2 DEELTJESFILTER

Zie de isokinetische bemonstering

4.2.3 VERBINDINGSSTUK TUSSEN DE VERWARMD DEELTJESAFSCHIEDER EN DE WASFLESSEN

De verbindingsleiding tussen de deeltjesfilter en de wasflessen werd reeds besproken bij de isokinetische bemonstering. Om condensatie te vermijden, worden alle delen van het verbindingsstuk die achteraf niet gespoeld worden, verwarmd.

4.2.4 MATERIALEN

Zie de isokinetische bemonstering.

5 ANALYSEPROCEDURE

De analyse van de fenolen in de absorptievloeistof dient uitgevoerd te worden volgens de procedure WAC/IV/A/001. Deze procedure beschrijft een methode voor de extractie, derivatisering, zuivering en analyse van fenolen in water. **Alternatief kan de methode uit bijlage I zonder voorafgaande derivatisering van de stalen toegepast worden. Standaarden en hoeveelheden kunnen aangepast worden op voorwaarde dat steeds voldaan wordt aan de vereiste voor de bepalingsgrens (zie 8).**

Een tweede alternatieve methode is ~~Alternatief kan de spectrofotometrische 4-amino-antipyrinemethode (WAC/IV/B/001) toegepast worden.~~ Met deze methode worden echter alle fenolen gemeten die reageren met het 4-amino-antipyrine en kan geen differentiatie gemaakt worden tussen de verschillende soorten fenolen. Indien de emissiegrenswaarde voor fenol overschreden wordt bij toepassing van de spectrofotometrische 4-amino-antipyrinemethode, dient daarom een heranalyse met GC-MS uitgevoerd te worden. De "fenolindex" analysemethode conform WAC/IV/B/001 schrijft een destillatie van vluchtige fenolen voor. Indien tijdens de monsterneming reeds een filtratie op 120°C wordt toegepast, blijven de weinig vluchtige mogelijke interferenten reeds achter op de filter. In dat geval dient geen destillatie meer te worden toegepast.

Validatie volgens 8 dient in het algemeen voor iedere toegepaste analysemethode uitgevoerd te worden.

6 BEREKENINGEN

6.1 AANGEZOGEN GASVOLUME ONDER NORMAALOMSTANDIGHEDEN

Droge gasmeter met voorafgaande droging van de gasstroom over een silicagelpatroon:

$$V_n = V_{T,p} \cdot \frac{273,15}{T} \cdot \frac{p}{1013,25}$$

met V_n : volume onder normaalcondities ($p_n = 1013,25$ hPa, $T_n = 273,15$ K) in Nm^3 , droog

$V_{T,p}$:	volume onder actuele condities van temperatuur en druk in de gasmeter in m ³ , droog
T :	temperatuur in de gasmeter in K
p :	druk in de gasmeter, in hPa (= atmosferedruk in de opstelling van Figuur 1)

6.2 HOEVEELHEID FENOL IN DE ABSORPTIEVLOEISTOF

$$m_{\text{fenol}} = C \cdot a$$

met	m_{fenol} :	massa fenol in het staal in mg
	C :	de fenolconcentratie in de absorptieoplossing in mg/ml
	a :	het volume van de absorptievloeistof in ml

6.3 FENOLCONCENTRATIE IN DE GASSTROOM

$$C_{\text{fenol}} = \frac{m_{\text{fenol}}}{V_n}$$

met	C_{fenol} :	de fenol-concentratie in de gasstroom bij normaaldruk en temperatuur, in mg per Nm ³ (droog)
	m_{fenol} :	de massa fenol in het staal, in mg
	V_n :	het aangezogen gasvolume, in Nm ³ (droog)

Indien de fenol-concentratie moet uitgedrukt worden bij een referentie-zuurstofgehalte om te corrigeren voor verdunning moet de bovenstaande concentratie vermenigvuldigd worden met de factor:

$$\frac{21 - O_{2\text{ref}}}{21 - O_{2\text{gemeten}}}$$

(belangrijke opmerking: indien de kalibratie van de zuurstofmonitor op 20,95% wordt uitgevoerd, dan moet in bovenstaande formule ook met 20,95% in plaats van 21% zuurstof gerekend worden)

met	$O_{2\text{ref}}$:	het zuurstofpercentage bij de referentiecondities voor het droog gas
	$O_{2\text{gemeten}}$:	het gemeten zuurstofpercentage in het droog gas

7 AANDACHTSPUNTEN

De kritische punten werden reeds in voorgaande punten aangehaald, maar worden hier nog eens samengevat:

- Bij aanwezigheid van vochtdruppels in aanwezigheid van stof, moeten de sonde en filter op 120°C ingesteld zijn

- Bij aanwezigheid van druppeltjes is altijd een isokinetische bemonstering en een rastermeting vereist.
- Koude punten tussen het filterhuis en de wasflessen moeten vermeden worden. Delen tussen de filter en de wasflessen die niet verwarmd zijn, moeten na de bemonstering gespoeld worden en deze spoelvloeistof moet dan mee geanalyseerd worden. Bij gebruik van een opstelling met zijstroom dient alles voor het T-stuk en het T-stuk steeds verwarmd te worden om condensatie te vermijden.
- Bij afwezigheid van stof kan een niet-verwarmde sonde zonder filter worden gebruikt bij een meting met een opstelling zonder zijstroom.
- Als er onderdruk in het gaskanaal aanwezig is of drukvariaties in de monsternamelijs bij het opstarten van de pompen, moet vermeden worden dat de inhoud van de wasflessen teruggezogen wordt; indien met gesplitste gasstromen gewerkt wordt, dan wordt bij het opstarten eerst de pomp van de secundaire fenol-bemonsteringslijn aangeschakeld (5 l/min) en pas daarna de hoofdpomp (hoger aanzuigdebiet). Op het einde van de bemonstering wordt de hoofdpomp eerst gestopt, daarna de pomp van de secundaire lijn voor de fenol-bemonstering.
- De voorwaarden waarbij de gasvormige componenten in niet-verzadigde gasstromen op 1 punt gemeten mogen worden, zijn in de procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen' (LUC/0/005) opgenomen. Indien hieraan niet voldaan is, dan moet een rastermeting volgens EN 13284-1 worden uitgevoerd.
- Een veldblanco moet steeds genomen, geanalyseerd en gerapporteerd worden. Dit dient te gebeuren volgens de procedure die in de procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen' (LUC/0/005) voor HCl en andere parameters is vastgelegd. De concentratie in de blanco moet kleiner zijn dan 10% van de EGW.
- De voorwaarden voor uitvoering van de lekttest staan beschreven in de procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen' (LUC/0/005).
- De efficiëntie van de wasflessen moet minstens bij de gekozen bemonsteringsuitrusting en bemonsteringscondities (aanzuigdebiet, tijd) bepaald worden door afzonderlijke analyse van de absorptie-oplossing uit de laatste wasfles/impinger. Het gasdebiet, vulling met vloeistof, de vorm en diameter van de tip, en afstand tot de bodem zijn kritische parameters. Voor de absorptie-efficiëntie worden de vereisten uit de HCl norm EN 1911:2010 overgenomen:
 - Ofwel mag er maximum 5% gasvormig fenol in de laatste wasfles/impinger aanwezig zijn;
 - Of de inhoud van de laatste wasfles komt overeen met een concentratie die lager is dan een concentratie overeenkomstig 5 keer de analytische detectielimiet.
- De maximum toegelaten relatieve uitgebreide onzekerheid van de gasvolumemeter en van de temperatuur- en drukmeting ter hoogte van de gasmeter is opgenomen in procedure LUC/0/005.

8 VALIDATIE

In het algemeen moet een meetmethode in het kader van Vlarem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde. Voor normmethodes moeten volgende parameters gevalideerd worden:

- (Intra-) reproduceerbaarheid;
- Juistheid, bijvoorbeeld uit ringtestgegevens;
- Werkgebied;
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;

- Meetonzekerheid;

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~~ **WAC/VI/A/001**. In deze procedure zijn eveneens definities voor de verschillende prestatiekenmerken opgenomen.

De bepalinglimiet van de meetmethode dient minimaal overeen te komen met een tiende van de emissiegrenswaarde. Indien de algemene emissiegrenswaarde van 20 mg fenol/Nm³ van toepassing is, moet de gebruiker kunnen aantonen dat de bepalingsgrens 2 mg/Nm³ of lager is. Een bepalingsgrens van 2 mg fenol/Nm³ in de gasfase, komt overeen met een bepalingsgrens beneden 1 mg/l in de onverdunde absorptievloeistof, in de veronderstelling van een staalvolume van 150 liter en een finaal vloeistofvolume van 300 ml of meer.

9 MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient voor de bepaling van gasvormig fenol 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. De meetonzekerheid kan berekend worden volgens de "Guide to the expression of uncertainty of measurement" of kortweg GUM of via de alternatieve "top-down" methode die in procedure ~~CMA/6/B~~ **WAC/VI/A/002** beschreven wordt. De meetonzekerheid dient rond de emissiegrenswaarde te worden bepaald maar een berekening ervan moet kunnen worden uitgevoerd bij elke gemeten concentratie.

Vlaam II Art. 4.4.4.2. §5 stelt dat bij de beoordeling van de eerbiediging van de emissiegrenswaarden de som van alle systematische en toevallige fouten van de monsterneming en de analyse samen niet meer bedragen dan 30% van het resultaat van de meting.

10 REFERENTIES

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/IV/A/001

Bepaling van fenolische verbindingen in water

<http://www.emis.vito.be/ine-erkenningen-water>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/IV/B/001

Fotometrische bepaling van de fenolindex

<http://www.emis.vito.be/ine-erkenningen-water>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

Method 120 -Tentative Method of Analysis for Determination of Phenolic Compounds in the Atmosphere (4-Aminoantipyrine Method)

Methods of Air Sampling and Analysis (Second edition) pg 324-327

Apha intersociety committee, Editor Morris Katz (1977)

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)

Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen (LUC/0/005)

<http://www.emis.vito.be/line-erkenningen-lucht>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/compendium-luc>

EN 13284-1: 2001 **2017**

Stationary sources emissions – Determination of low range mass concentration of dust-Part 1: Manual gravimetric method

ISO 9096: 2003 **2017**

Stationary source emissions-determination of concentration and mass flow rate of particulate

Validatie van de bemonstering van fenol in water en analyse met de 4-amino-antipyrine-methode

W. Swaans, R. Brabers, W. Aerts

Vito-rapport 2003/MIM/R/136, oktober

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

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode ~~CMA/6/A~~ **WAC/VI/A/001**

Prestatiekenmerken

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

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

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

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode ~~CMA/6/B~~ **WAC/VI/A/002**

Meetonzekerheid

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

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

~~NBN-ENV 13005: 2003~~

ISO/IEC Guide 98-3: 2008 Uncertainty of measurement - part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement

~~Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid~~

~~Guide to the expression of uncertainty in measurement~~

BIJLAGE 1: ALTERNATIEVE ANALYSEMETHODE ZONDER DERIVATISERING**1 TOEPASSINGSGEBIED**

Bepaling van fenol in absorptievloeistoffen van luchtmetingen met gaschromatografie - lage resolutie massaspectrometrie (GC/MS).

2 PRINCIPE

Deze procedure beschrijft een methode voor de extractie en analyse van fenol in absorptievloeistoffen en condensaten van luchtmetingen in een concentratiebereik tussen 0,05 en 2,5 mg/L.

Aangezuurde condensaten worden na toevoeging van ¹³C-fenol als interne standaard, geëxtraheerd met dichloormethaan (DCM). De extracten worden vervolgens geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC/MS). De detectie gebeurt in SIM-modus en de kwantificering gebeurt door middel van externe kalibratie.

Bij de monsterneming wordt 200 L lucht door een wasfles gezogen waarin het fenol oplost. De voorste en achterste wasfles worden samengevoegd en de leiding wordt gespoeld.

3 (VOORBEELD VAN) APPARATUUR EN MATERIAAL

- GC/MS Systeem: Agilent 8890 GC System + 5977C GC/MSD
- Chromatografische kolom: DB-WAX UI, 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm
- Liner: Agilent PN: 5190-2295 : 870 µL split, taper, wool, low pressure drop
- Injectiespuit: Agilent PN: 5181-1267
- Microliterspuiten
- Analytische balans: analytische balans met 4 cijfers na de komma
- Schudplaat
- Gebruikelijk laboratoriumglaswerk

4 (VOORBEELD VAN) REAGENTIA EN STANDAARDEN

4.1 Algemene chemicaliën

Iso-propanol, pro analyse of gelijkwaardig

Zwavelzuur, pro analyse 10 N

Blanco water, water dat geen fenol of andere interfererende componenten bevat

Dichloormethaan, pro analyse of gelijkwaardig

Natriumsulfaat, gedroogd

4.2 (Voorbeeld van bereiding van) Standaardoplossingen

4.2.1 Kalibratiestandaard van natieve fenol

Vanuit een aangekochte ampul met een gekende concentratie (5000 µg/mL in methanol) (ISO 17025 en ISO 17034 gecertificeerd) fenol, wordt een tussenverduunning gemaakt van 50 µg/ml.

Vertrekkende uit de tussenverduunning wordt een werkoplossing gemaakt met een concentratie van 5 µg/ml.

4.2.2 Interne standaardoplossing van ¹³C-gemerkte fenol

Er wordt een stockoplossing bereid van ¹³C-gemerkte fenol met een concentratie van 500 µg/ml in IPA, uitgaande van zuiver standaardmateriaal of van een oplossing die verkrijgbaar is in de handel.

Van de stockoplossing oplossing wordt een verduunning gemaakt in IPA met een concentratie van 5 µg/ml.

4.2.3 Onafhankelijke controlestandaard

Vanuit een aangekochte ampul (5000 µg/ml in methanol) van een andere leverancier wordt een standaardoplossing aangemaakt in methanol met een concentratie van ongeveer 20 µg/ml.

4.2.4 Kalibratiecurve

De kalibratiecurve wordt gemaakt met behulp van microliterspuiten. De hoeveelheid DCM kan toegevoegd worden met behulp van een pipet. Voeg aan iedere standaard exact 100 µL ISTD oplossing toe met behulp van de hiervoor gereserveerde microliterspuit. Er wordt een standaard lager meegenomen om eventueel verlies bij de extractie te compenseren.

Kalibratiestandaard	Tussenverduunning natieve fenol (µl)	Werkoplossing natieve fenol (µl)	DCM (µl)	Concentratie fenol (µg/L)
CAL1		10	990	50
CAL2		20	980	100
CAL3		50	950	250
CAL 4	10		990	500
CAL 5	20		980	1000
CAL 6	50		950	2500
CAL 7	100		900	5000

5 MONSTERVOORBEHANDELING

De absorptievloeistoffen zijn na staalname ter conservering aangezuurd met 1 ml 10 N zwavelzuur.

5.1 Staalvoorbereiding

5.1.1 Absorptievloeistof

- Breng 100 µL werkoplossing ¹³C fenol als interne standaard in een 5 ml vial.
- Controleer de pH van het staal (pH ≤ 4). Voeg 2 ml staal toe aan de vial (op een analytische balans) en noteer de exacte massa.
 - o Als de pH niet voldoet aan de voorwaarde, dient het condensaat eerst aangezuurd te worden met 1 ml zwavelzuur en wordt een opmerking op het rapport gezet.
- Voeg 1 ml dichloormethaan toe en sluit de vial onmiddellijk.
- Behandel verder zoals beschreven in 5.2

5.1.2 Onafhankelijke controle

- Breng 100 µL werkoplossing ¹³C fenol als interne standaard in een 5 ml vial.
- Voeg 2 ml fenol vrij condensaat toe aan de vial
- Voeg 50 µl van de onafhankelijke controlestandaard toe.
- Voeg 1 ml dichloormethaan toe en sluit de vial onmiddellijk.
- Behandel verder zoals beschreven in 5.2

5.1.3 Methodeblanco

- Breng 100 µL werkoplossing ¹³C fenol als interne standaard in een 5 ml vial.
- Voeg 2 ml fenol vrij water toe aan de vial
- Voeg 1 ml dichloormethaan toe en sluit de vial onmiddellijk.
- Behandel verder zoals beschreven in 5.2

5.2 Extractieprocedure

- Plaats het monster op de schudplaat voor 10 minuten.
- Neem de monsters van de schudplaat en laat de fases scheiden.
- Neem met behulp van een pasteurpipet de dichloormethaanlaag af (onderaan) en breng deze over in een autosampler vial. Voeg natriumsulfaat toe tot al het water geadsorbeerd is. Breng vervolgens het gedroogde extract over in een nieuwe autosampler vial met insert en sluit af.

6 GC/MS-ANALYSE

De kalibratiestandaarden en extracten worden geanalyseerd met GC/MS. Onderstaande tabel geeft een voorbeeld van parameters/instellingen.

Kolomspecificaties	DB-WAX UI, 60 m x 0.25 mm x 0.5 µm
Constance flow	1.5 mL/min
Injectiemodus	Splitless
Injectievolume	1 µl
injectietemperatuur	240°C
GC-oven programmatie	80 °C (2 min) 15°C/min → 240°C (5.333 min)
Totale duur	18 minuten
MS-interfacetemperatuur	260°C
MS-brontemperatuur	230°C
MS	SIM: massa 65,66,70,71,94,100

7 BEREKENING EN INTERPRETATIE

7.1 Berekening

De berekende concentratie is op extractbasis en moet worden teruggerekend naar de concentratie in het monster door het resultaat te delen door het innamegewicht.

7.2 Interpretatiecriteria ion ratio's

De ionenratio's zijn indicatief omdat de qualifiers van de natieve als de gelabelde fenol mekaar beïnvloeden. Alle referentieionen moeten aanwezig zijn voor een positieve identificatie.

7.3 Interpretatie retentietijd

Voor een positieve identificatie bedraagt de afwijking van de retentietijd maximaal 5 seconden.

8 RAPPORTAGE

De rapportage-ondergrens van de analysemethode in de matrix, gebaseerd op een gewicht van 2 ml, is 0,05 mg/l.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Extractieblanco

De concentratie van de methodeblanco mag op extractbasis niet meer dan de helft van de laagste kalibratiestandaard zijn (0,025 mg/L).

- Kalibratiecurve

Er wordt een lineaire curve door de kalibratiepunten getrokken met een wegingsfactor van 1/x. Ieder kalibratiepunt mag maximaal 10 % afwijken van zijn theoretische waarde. Er mag 1 punt (niet het laagste) uitgesloten worden. Wanneer het hoogste punt wordt uitgesloten, wordt het meetbereik beperkt tot het voorlaatste kalibratiepunt.

- Recuperatierendement interne standaard

De interne standaard area moet minstens 75 % zijn ten opzichte van de gemiddelde respons van de kalibratiestandaarden. Als dit niet volstaat, moet de extractie opnieuw gebeuren.

- Controlemonster

De terugvinding in het gespikete controlemonster moet minstens 90 % zijn. De terugvinding wordt opgenomen op de controlekaart.