

**CONFORMITEIT VAN DE
WATERBEPALING IN GASSTROMEN
DOOR CONDENSATIE/ADSORPTIE OP
SILICAGEL MET DE EN 14790 EN
VALIDATIE VAN DE
DAUWPUNTSMONITOR M&C OPTICA**

W. Swaans, R. Brabers, R. De Fré

Projectenmanager:

J. Theunis

2006/MIM/R/087

Juni 2006

INHOUDSTABEL

INHOUDSTABEL	2
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	5
2 BESCHRIJVING MEETMETHODEN	6
2.1 Bemonstering op silicagel	6
2.2 Dauwpuntsmonitor.....	7
3 VALIDATIEPARAMETERS	8
3.1 Juistheid.....	8
3.2 Precisie (herhaalbaarheid)	8
3.3 Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens.....	9
3.4 Meetbereik en lineariteit.....	9
3.5 Specifieke methodegebonden testen	10
4 RESULTATEN SILICAGEL BEMONSTERINGSMETHODE	11
4.1 Resultaten voorbereidende testen	11
4.2 Juistheid en precisie	13
4.3 Meetbereik en lineariteit.....	14
4.4 Verdeling bemonsterde hoeveelheid water tussen condenswasfles/silicagelpatroon	16
4.5 Aantoonbaarheidsgrens	18
5 RESULTATEN DAUWPUNTSMONITOR M&C OPTICA	19
5.1 Respons dauwpuntsmonitor bij verschillende dauwpunten	19
5.2 Juistheid en precisie	23
5.3 Meetbereik en lineariteit.....	27
5.4 Capaciteit van het silicagel in functie van het dauwpunt	30
5.5 Watergehalte silicagel uit pot	32
5.6 Blootstelling verschillende soorten silicagel aan lucht	33
6 VERGELIJKING TOV PERFORMANTIECRITERIA NORM	34
6.1 Bemonstering op silicagel	34
6.2 Dauwpuntsmonitor.....	36
7 MEETONZEKERHEID	36
7.1 Methode condensatie/adsorptie op silicagel	36
7.2 Dauwpuntsmonitor.....	45
8 REFERENTIES	46

SAMENVATTING

In november 2005 is een nieuwe Europese norm EN14790 van kracht geworden voor bepaling van het waterdampgehalte in gaskanalen/schoorstenen. Deze norm schrijft een adsorptie of een gecombineerde condensatie/adsorptiemethode voor als referentiemethode. Volgens deze norm moet minimum 30 minuten bemonsterd worden. De eerdere VITO compendiummethode met absorptie in zwavelzuur voldoet niet aan deze norm wegens de te korte bemonsteringsduur (maximum 10 minuten in plaats van de minimale bemonsteringsduur van 30 minuten die door de Europese norm wordt voorgeschreven) tenzij meerdere achtereenvolgende bemonsteringen worden toegepast. Daarom werd in dit verslag een bijkomende methode conform de norm (methode met condensatietrap in lege impinger en adsorptietrap op silicagel) gevalideerd.

Indien de referentiemethode wordt toegepast, moet aangetoond worden dat de performantiekarakteristieken van de methode beter zijn dan de performantiekarakteristieken die in de norm gedefinieerd worden en dat de uitgebreide meetonzekerheid van de methode minder dan $\pm 20\%$ van de meetwaarde bedraagt.

In dit verslag werden de karakteristieken van de toegepaste methode vergeleken met de karakteristieken van de norm en werden volgende validatieparameters getest:

- Juistheid en precisie;
- Lineariteit/meetbereik;
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;

Bijkomend werden een aantal methode-specifieke testen uitgevoerd (bijvoorbeeld capaciteit silicagel ifv het dauwpunt).

De condensatie/adsorptiemethode werd getest in het bereik van 0,53% tot en met 39,7% H₂O en leverde een goede juistheid, precisie en lineariteit op. Een overzicht van de resultaten voor juistheid en precisie is opgenomen in onderstaande tabel:

Resultaten juistheid en precisie condensatie/adsorptie op silicagel

% H ₂ O gegenereerde gasstroom	% H ₂ O gemeten	Precisie CV* (% relatief)	Juistheid als Bias (% relatief)
0,530	0,528	1,9	-0,45
10,33	10,17	0,74	-1,6
29,47	29,41	0,30	-0,23

* variatiecoëfficiënt

De aantoonbaarheidsgrens van de methode bedroeg 0,04% H₂O. Bij lage watergehaltes wordt het water voornamelijk op het silicagel geadsorbeerd, bij hogere watergehaltes wordt het water voornamelijk gecondenseerd in de voorafgaande condensatietrap (lege ijsgekoelde impinger).

Indien de meetonzekerheid bepaald wordt volgens de GUM (foutenpropagatie), dan wordt vanaf 1% water voldaan aan het 20%-meetonzekerheids criterium van de norm. Bij een lager watergehalte van 0,53% wordt bij deze berekeningswijze wel een grotere meetonzekerheid van 26% bekomen door de hogere relatieve fout op de afgewogen

hoeveelheid water. Een dergelijk laag watergehalte valt echter buiten het toepassingsgebied van de norm (4-40% water).

Indien de meetonzekerheid berekend wordt vanuit de gegevens voor juistheid en precisie, dan wordt voor alle geteste concentraties voldaan aan de 20% meetonzekerheid, ook in het lage gebied dat buiten het toepassingsbereik van de norm valt. Deze berekeningsmethode voor de meetonzekerheid omvat echter niet alle onzekerheden als gevolg van de reële bemonstering en weging in het veld.

Tegelijkertijd werd ook validatie van de Optica M&C dauwpuntsmonitor uitgevoerd. Dit toestel wordt gebruikt als controle op de stabiliteit van de generatie voor de waterhoudende gasstromen. De validatiegegevens zijn eveneens in dit verslag opgenomen. Het toestel is goed lineair voor dauwpunten tussen -2,1°C en 72,4°C wat overeenkomt met watergehaltes van 0,53 tot 35%. De monitor meet juist en precies in het geteste gebied bij de ingestelde temperatuur van de monitor.

Resultaten juistheid en precisie dauwpuntsmonitor (dauwpunten omgerekend naar watergehaltes)

% H₂O gegenereerde gasstroom	% H₂O monitor**	Temp. monitor (°C)	Precisie CV*(% relatief)	Juistheid als Bias (% relatief)
0,531	0,553	30	1,8	4,1
10,33	10,41	80	0,53	0,73
29,47	30,22	80	1,2	2,5

* variatiecoëfficiënt

** met de monitor wordt het dauwpunt gemeten dat vervolgens wordt omgerekend naar %H₂O

Uit proeven waarbij het generatiesysteem niet stabiel was, bleek wel dat de dauwpuntsmonitor niet goed reageert op schommelende watergehaltes.

1 INLEIDING

In november 2005 is een nieuwe Europese norm EN14790 van kracht geworden voor bepaling van het waterdampgehalte in gaskanalen/schoorstenen. Deze norm schrijft een adsorptie of een gecombineerde condensatie/adsorptiemethode voor als referentiemethode.

In de nieuwe norm zijn performantiekarakteristieken voor de waterbepaling vastgelegd. Indien de referentiemethode wordt toegepast, moet aangetoond worden dat de performantiekarakteristieken van de methode beter zijn dan de performantiekarakteristieken die in de norm gedefinieerd worden en dat de uitgebreide meetonzekerheid van de methode minder dan $\pm 20\%$ van de meetwaarde bedraagt.

Een alternatieve methode kan gebruikt worden indien equivalentie met de referentiemethode volgens de technische specificatie CEN TS 14793 wordt aangetoond. Het aantonen van de equivalentie van methodes volgens deze norm bestaat uit volgende stappen:

- 1) Methodebeschrijving en aflijnen toepassingsbereik voor equivalentie van alternatieve methode;
- 2) Performantiekarakteristieken bepalen van de alternatieve methode;
- 3) Totale meetonzekerheid bepalen en aantonen dat die voldoet aan het criterium van de referentiemethode;
- 4) Bepalen van de herhaalbaarheid en systematische afwijking van de alternatieve methode in het veld in vergelijking met de referentiemethode voor dat type matrix gedefinieerd in het toepassingsbereik voor equivalentie.

De Vito Compendiummethode, absorptie in zwavelzuur, is een zeer gevoelige, nauwkeurige meetmethode, ook in het lage concentratiebereik. De voorgeschreven aanzuigvolumes tot maximum 50 liter stemmen overeen met een maximum bemonsteringsduur van 10 minuten wat te kort is om te voldoen aan de nieuwe norm EN14790. Door deze norm worden namelijk minimaal halfuursgemiddelde meetwaarden voor de waterbepaling voorgeschreven, wat niet haalbaar is met de zwavelzuurmethode. Een mogelijkheid zou wel zijn om opeenvolgende kortere metingen uit te voeren zodat in totaal een periode van 30 minuten gedekt wordt.

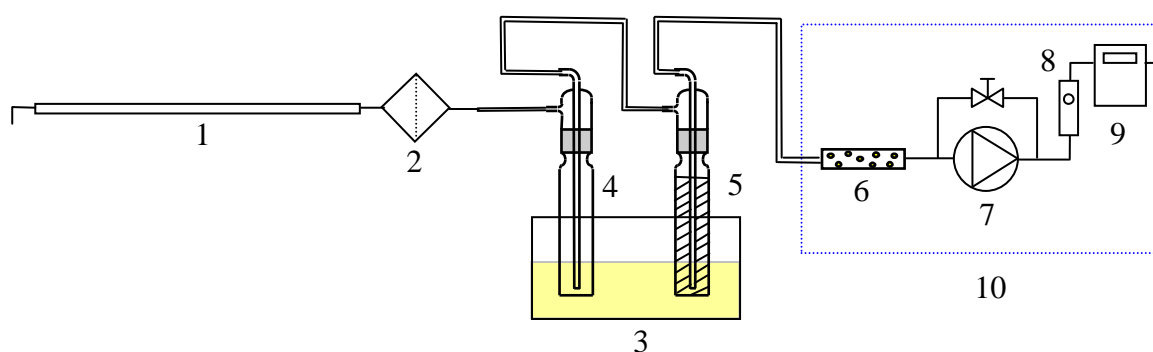
In dit verslag werd een condensatie/adsorptie methode conform de EN14790 in het laboratorium gevalideerd: de gasstroom wordt achtereenvolgens doorheen een ijsgekoelde lege impinger gestuurd voor condensatie en vervolgens doorheen een impinger gevuld met silicagel (adsorptie). De methode wordt verder beschreven onder §2.1.

Simultaan met de validatietesten van de condensatie/adsorptiemethode, werd eveneens validatie van de M&C Optica dauwpuntsmonitor uitgevoerd. Deze monitor zal verder in het referentielaboratorium worden gebruikt als dubbele controle op de gegenereerde waterhoudende referentiegassen, in het bijzonder voor de bewaking van de stabiliteit van de generatie.

2 BESCHRIJVING MEETMETHODEN

2.1 Bemonstering op silicagel

In dit rapport wordt een condensatie/adsorptiemethode gevalideerd als methode voor waterbepaling in een gasstroom conform de nieuwe Europese norm EN14790. De opstelling wordt weergegeven op Figuur 1. Bij de validaties werd geen gebruik gemaakt van een verwarmde aanzuigsonde maar werden de ijsgekoelde impingers rechtstreeks aangesloten aan de gasverdeelleiding van het generatiesysteem.



1) verwarmde sonde	6) silicagelpatroon
2) verwarmde filter	7) pomp
3) ijsbad	8) rotameter
4) lege impinger (condensatie)	9) gasteller
5) impinger gevuld met silicagel	10) aanzuigenheid

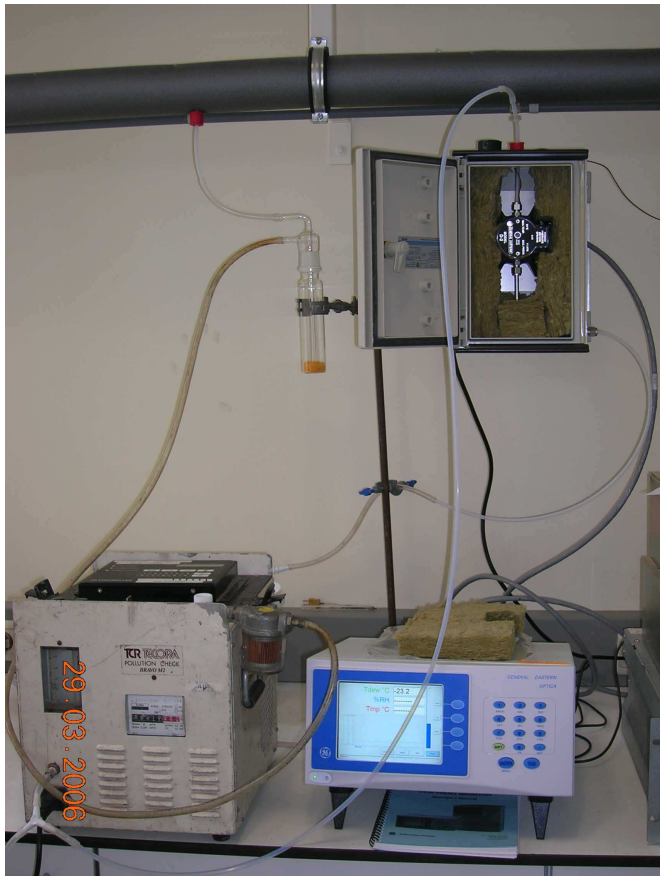
Figuur 1: Opstelling waterbepaling (condensatie + adsorptiemethode)

Bij gebruik van een niet-verwarmde glazen sonde moet de sonde samen met de impingers gewogen worden.

2.2 Dauwpuntsmonitor

VITO beschikt over een M&C Optica dauwpuntsmonitor met gekoelde spiegel (dauwpuntsrange van -80°C tot $+85^{\circ}\text{C}$). Op Figuur 2 wordt dit toestel afgebeeld. Het werkingsprincipe is gebaseerd op optische condensatiehygrometrie. Dit is een precieze techniek om het waterdampgehalte in gassen te bepalen door rechtstreekse meting van het dauwpunt- of vriespunt. Bij deze techniek wordt een metalen spiegel gekoeld totdat een temperatuur bereikt wordt waarbij een dunne laag condens op de spiegel gevormd wordt. De dauwlaag wordt optisch gedetecteerd en de spiegel wordt op die temperatuur gehouden. De spiegeltemperatuur, gemeten met een platina weerstandsthermometer, is een accurate indicator van het dauw- of vriespunt.

De condensaatspiegel wordt belicht met een hoog-intensieve, solid state, licht-emiterende diode (LED). Een fotodetector volgt het gereflecteerde LED-licht op. De fotodetector wordt volledig belicht als er geen dauw op de spiegel hangt. Indien dauw gevormd wordt, ontvangt de detector minder licht. De geproduceerde stroom is proportioneel met het licht dat van de spiegel gereflecteerd wordt.



Rechts boven: verwarmde kast met sensorelement

Rechts onder: uitleeseenheid

(Links onder: bemonsteringseenheid bij silicagel verzadigingsproef)

Figuur 2: Optica dauwpuntsmeter tijdens validatietesten water

3 VALIDATIEPARAMETERS

3.1 Juistheid

Juistheid is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de aanvaarde referentiewaarde. De gebruikelijke maat voor de juistheid is de bias b , die dus overeenkomt met de (positieve of negatieve) systematische fout.

De bias (in geval van een proportionele bias) wordt gegeven door:

$$b_{c(\text{rel})} = \frac{X_{\text{gem}} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}} \times 100(\%)$$

met:

$b_{c(\text{rel})}$ = procentuele bias (bij een waarde c van de meetgrootheid)

X_{gem} = gemiddelde waarde van de meetgrootheid

C_{ref} = ware waarde van het referentiemateriaal

De juistheid (uitgedrukt in %) wordt dan gegeven door $(100 + b_{c(\text{rel})})$.

Om de juistheid van de analysemethode te bepalen wordt deze in meervoud toegepast op de referentiesubstantie:

- 6 herhaalmetingen bij condensatie/adsorptiemethode
- 3x4 herhaalmetingen bij dauwpuntsmonitor

De juistheid van de methode werd bij volgende drie verschillende watergehaltes getest:

- 0,53%
- 10,33%
- 29,47%

3.2 Precisie (herhaalbaarheid)

Precisie wordt gedefinieerd als de overeenstemming tussen onafhankelijke metingen verkregen onder vastgelegde condities.

Herhaalbaarheid is de precisie verkregen met dezelfde methode, op identiek materiaal, door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen. De herhaalbaarheid kan uit dezelfde proeven als beschreven onder punt §3.1 afgeleid worden. De standaardafwijking op de bekomen meetresultaten is de herhaalbaarheids-standaardafwijking.

Per concentratie kan een standaardafwijking s berekend worden:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

met X_i : individuele meetwaarde

\bar{X} : gemiddelde van de meetwaarden

Het kwadraat van de standaardafwijking (s^2) is de variantie.

De standaarddeviatie is ook uit te drukken als het percentage van de gemiddelde waarde, de variatiecoëfficiënt:

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

De precisie werd bij dezelfde watergehaltes als onder §3.1 bepaald.

3.3 Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

De aantoonbaarheidsgrens (ook wel detectielimiet genoemd) is de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) statistische waarschijnlijkheid met de analysemethode aangetoond kan worden. In de gebruikelijke operationele definitie wordt het aspect waarschijnlijkheid in rekening gebracht door de aantoonbaarheidsgrens gelijk te stellen aan 3 maal de standaardafwijking op dit niveau (cfr. IUPAC).

De bepalingsgrens of kwantificatielimiet van een analysemethode wordt gedefinieerd als de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) precisie en juistheid met de methode gekwantificeerd kan worden. Pragmatisch wordt de bepalingsgrens gelijk gesteld aan 6 maal de standaardafwijking in eenheden van de meetgrootte.

De waarde van de aantoonbaarheids- of bepalingsgrens wordt met de gemiddelde waarde van de procedureblanco verhoogd indien deze meetbaar is en een correctie voor de procedureblanco geen deel uitmaakt van de gebruikelijke analyseprocedure.

Ter bepaling van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens in deze validatiestudie werd een perslucht-gasstroom in 6-voud gemeten. Uit de analyseresultaten wordt de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens berekend als de gemiddelde blanco-waarde vermeerderd met resp. 3 of 6 keer de standaardafwijking op het gemiddelde.

3.4 Meetbereik en lineariteit

De lineariteit van een analysemethode is de eigenschap dat binnen vastgelegde grenzen er een rechtlijnig verband bestaat tussen de respons en de hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component. Het lineair gebied is het overeenkomstig werkgebied of meetbereik.

Bij de bepaling van de alineariteit, of meer algemeen de modelafwijking ('lack-of-fit'), wordt de experimentele afwijking ten opzichte van het kalibratiemodel gekwantificeerd. Het kalibratiemodel wordt vastgelegd aan de hand van tenminste 6 verschillende concentratieniveaus gespreid over het gehele werkgebied. Op de bekomen resultaten wordt vervolgens een gepaste regressie-analyse uitgevoerd.

De modelafwijking voor een waarde c van de meetgrootte wordt berekend als:

$$\delta_{c, \text{ model}} = Y_{c, \text{ exp}} - Y_{c, \text{ model}}$$

met:

$Y_{c, \text{ exp}}$ = experimentele meetwaarde of desgevallend de gemiddelde waarde van de herhalingsmetingen bij een waarde c van de meetgrootte

$Y_{c, \text{ model}}$ = berekende meetwaarde welke volgens het kalibratiemodel bekomen wordt voor een waarde c van de meetgrootte

3.5 Specifieke methodegebonden testen

Voor de silicagelmethode werd het watergehalte van verse silicagel uit verpakking (zie §4.1) bepaald en werd de capaciteit van silicagel in functie van het dauwpunt van de gegeneerde gasstroom nagegaan. Tevens werden verschillende types silicagel aan de lucht blootgesteld.

Bij de dauwpuntsmonitor werd de responstijd bij verschillende dauwpunten opgenomen.

4 RESULTATEN SILICAGEL BEMONSTERINGSMETHODE

4.1 Resultaten voorbereidende testen

In eerste instantie werden een aantal voorbereidende testen bij hogere watergehalten (± 16 en 40%) uitgevoerd om de adsorptie-capaciteit van het silicagel te testen en om het aanzuigdebiet doorheen de opstelling te bepalen. Bij alle bemonsteringen werd een bijkomende impinger met geconcentreerd zwavelzuur na de impinger met silicagel geplaatst om water dat niet met de eigenlijke opstelling geadsorbeerd werd op te vangen.

Bij de eerste twee testen werd enkel gebruik gemaakt van de impinger met silicagel (adsorptie) als eigenlijk adsorptiemedium. Bij een aanzuigdebiet van 5 l/min bleek slechts 48% van het gegenereerde watergehalte ($\pm 16\%$) op het silicagel te adsorberen. Bij een tweede proef werd het aanzuigdebiet verlaagd naar 2 l/min en werd 93% ten opzichte van aanmaak op het silicagel teruggevonden. Vanaf de derde proef werd een extra lege impinger vóór de impinger met silicagel geplaatst om een voorafgaande condensatie te bekomen en aldus het absorptierendement van de totale opstelling te verhogen. Het aanzuigdebiet werd terug iets verhoogd naar 3 l/min . Bij een gegenereerd watergehalte van $\pm 16\%$ lag het absorptierendement rond de 100% . Bij een gegenereerd watergehalte van $\pm 40\%$ daalde het rendement echter naar 70% . Bij een verlaging van het debiet tot 2 l/min steeg het rendement weer tot 94% , maar een lager aanzuigdebiet is minder ideaal. In laatste instantie werd gebruik gemaakt van een ijsbad voor koeling van de impingers en werd het debiet terug verhoogd naar 3 en 4 l/min met goede resultaten tot gevolg (zie Tabel 1).

Alle daaropvolgende validatietesten werden vervolgens uitgevoerd bij:

- Een aanzuigdebiet van 4 l/min ;
- Met 100 g nieuwe oranje silicagel (silicagel Chameleon C 1-3 mm, VWR Prod 83001.360-Batch N° 0503844, verpakking 5 kg);
- Met een lege impinger vóór het silicagel (voorafgaande condensatie);
- Met ijsbad;
- Een bemonsteringsduur van 30 minuten;

Tabel 1: Resultaten voorbereidende testen bemonsteringsmethode op silicagel

% H ₂ O gegeneerd	Methode	Debiet (l/min)	Bemon- sterings- duur (min)	m H ₂ O lege condens- WF (g)	m H ₂ O silicagel (g)	m H ₂ O in H ₂ SO ₄ (g)	% tov aanmaak* in lege condens- WF	% tov aanmaak* op silicagel	% tov aanmaak* in H ₂ SO ₄	% tov aanmaak* lege WF+silica gel	% tov aanmaak* WF+silica- gel+H ₂ SO ₄
15,88	100 g silicagel, zonder lege WF, zonder ijsbad	5 l/min	30	-**	10,32	10,76	-	48	50	48	99
15,88	100 g silicagel, zonder lege WF, zonder ijsbad	2 l/min	30	-**	8,28	0,07	-	93	1	93	94
15,88	100 g silicagel, met lege WF, zonder ijsbad	3 l/min	30	6,37	6,13	0,11	50	48	1	98	99
15,88	100 g silicagel, met lege WF, zonder ijsbad	3 l/min	30	6,86	5,57	0,04	54	44	0	97	98
40,780	100 g silicagel, met lege WF, zonder ijsbad	3 l/min	30	15,52	17,11	13,35	33	37	29	70	99
39,78	100 g silicagel, met lege WF, zonder ijsbad	2 l/min	30	16,35	11,51	1,06	55	39	4	94	98
40,78	100 g silicagel, met lege WF, met ijsbad	3 l/min	30	43,48	3,08	0,00	93	7	0	100	100
41,26	50 g silicagel, met lege WF, met ijsbad	4 l/min	30	57,96	5,32	0,01	91	8	0	100	100

* aanmaak= % H₂O absoluut gegenereerd

** geen lege wasfles gebruikt

4.2 Juistheid en precisie

Voor bepaling van de juistheid en precisie werd een laag, gemiddeld en hoog watergehalte gegenereerd. De bemonsteringen werden in zesvoud uitgevoerd. De individuele resultaten zijn in Tabel 2 opgenomen. Tabel 3 geeft een overzicht van de juistheid (als % relatieve bias) en precisie.

Tabel 2: Resultaten juistheid en precisie watergehaltebepaling met silicagelmethode

Datum	Bemonstering	Periode bemonstering	%H ₂ O gegenereerde gasstroom	% H ₂ O gemeten met silicagelmethode*
08/03/06	1	11h00-11h30	0,530	0,515
	2	11h00-11h30	0,530	0,536
	3	11h42-12h12	0,530	0,537
	4	11h42-12h12	0,530	0,536
	5	12h15-12h45	0,530	0,516
	6	12h15-12h45	0,530	0,526
			Gem	0,528
			Stdev	0,010
			CV (% relatief)	1,9
			Bias (% relatief)	-0,45
09/03/06	1	08h47-09h17	10,33	10,23
	2	08h47-09h17	10,33	10,05
	3	09h25-09h55	10,33	10,20
	4	09h25-09h55	10,33	10,11
	5	10h00-10h30	10,33	10,25
	6	10h00-10h30	10,33	10,18
			Gem	10,17
			Stdev	0,08
			CV (% relatief)	0,74
			Bias (% relatief)	-1,6
09/03/06	1	13h10-13h40	29,47	29,53
	2	13h10-13h40	29,47	29,35
	3	13h45-14h15	29,47	29,49
	4	13h45-14h15	29,47	29,33
	5	14h20-14h50	29,47	29,41
	6	14h20-14h50	29,47	29,33
			Gem	29,41
			Stdev	0,09
			CV (% relatief)	0,30
			Bias (% relatief)	-0,23

* totaal in lege wasfles + op silicagelpatroon

Tabel 3: Overzicht resultaten juistheid en precisie

% H ₂ O gegeneerde gasstroom	% H ₂ O gemeten	Precisie CV* (% relatief)	Juistheid als Bias (% relatief)
0,530	0,528	1,9	-0,45
10,33	10,17	0,74	-1,6
29,47	29,41	0,30	-0,23

* variatiecoëfficiënt

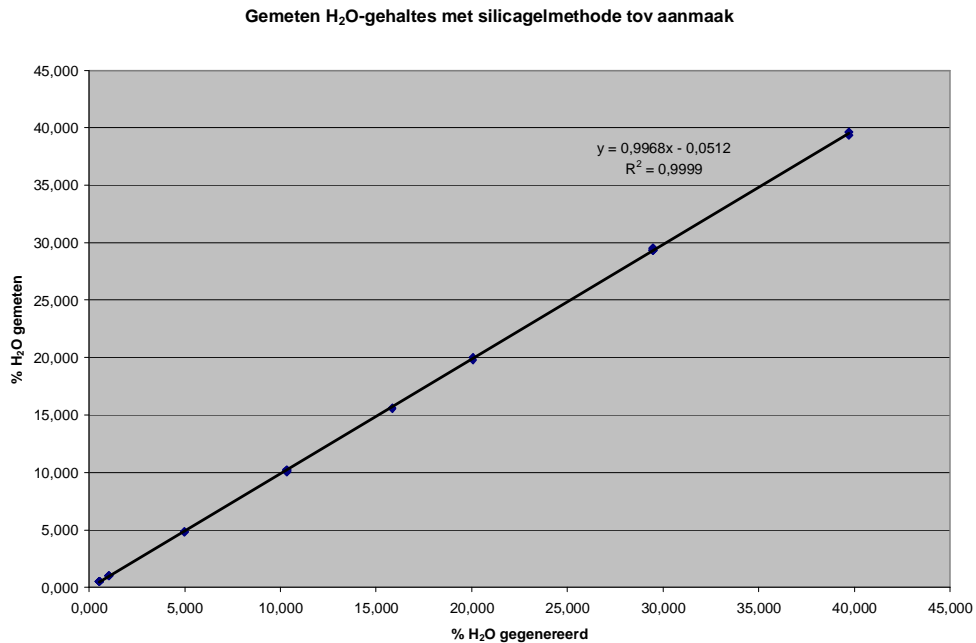
4.3 Meetbereik en lineariteit

Van 8/03 tot en met 13/03/06 werden absolute watergehalten tussen 0,53 en 39,7% aangemaakt met het generatiesysteem van het referentielaboratorium. De watergehalten die met de silicagelmethode gemeten werden en de juistheid ten opzichte van aanmaak (als % relatieve bias) zijn in Tabel 4 terug te vinden.

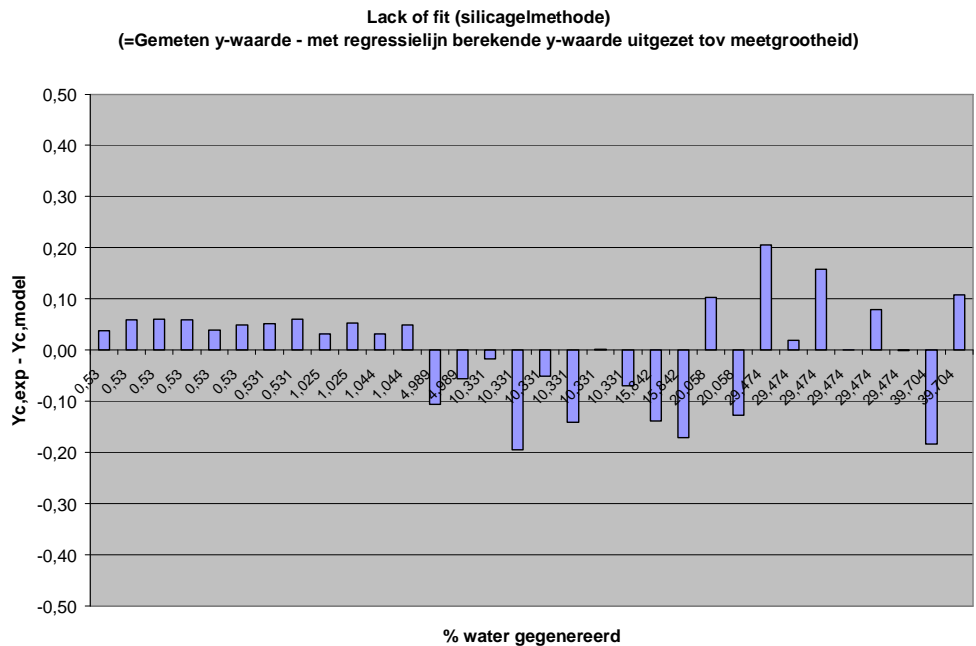
Tabel 4: Gemeten H₂O-gehalten ten opzichte van gegeneerde gehalten (lineariteit, meetbereik)

Datum	%H ₂ O gegeneerd	% H ₂ O gemeten	Bias (% relatief)	Lack of fit δ_c , model in %H ₂ O
08/03/06	0,530	0,515	-2,9	0,04
08/03/06	0,530	0,536	1,0	0,06
08/03/06	0,530	0,537	1,3	0,06
08/03/06	0,530	0,536	1,0	0,06
08/03/06	0,530	0,516	-2,7	0,04
08/03/06	0,530	0,526	-0,9	0,05
13/03/06	0,531	0,530	-0,2	0,05
13/03/06	0,531	0,538	1,4	0,06
08/03/06	1,025	1,002	-2,2	0,03
08/03/06	1,025	1,023	-0,2	0,05
10/03/06	1,044	1,021	-2,2	0,03
10/03/06	1,044	1,039	-0,5	0,05
08/03/06	4,989	4,816	-3,5	-0,11
08/03/06	4,989	4,866	-2,5	-0,06
09/03/06	10,33	10,23	-1,0	-0,02
09/03/06	10,33	10,05	-2,7	-0,19
09/03/06	10,33	10,20	-1,3	-0,05
09/03/06	10,33	10,11	-2,2	-0,14
09/03/06	10,33	10,25	-0,8	0,00
09/03/06	10,33	10,18	-1,5	-0,07
09/03/06	15,84	15,60	-1,5	-0,14
09/03/06	15,84	15,57	-1,7	-0,17
09/03/06	20,06	20,05	-0,1	0,10
09/03/06	20,06	19,82	-1,2	-0,13
09/03/06	29,47	29,53	0,2	0,21
09/03/06	29,47	29,35	-0,4	0,02
09/03/06	29,47	29,49	0,0	0,16
09/03/06	29,47	29,33	-0,5	0,00
09/03/06	29,47	29,41	-0,2	0,08
09/03/06	29,47	29,33	-0,5	0,00
09/03/06	39,70	39,34	-0,9	-0,18
09/03/06	39,70	39,63	-0,2	0,11

Op de resultaten werd regressie-analyse toegepast (zie Figuur 3). Voor elk watergehalte wordt de experimentele afwijking ten opzichte van het kalibratiemodel gekwantificeerd ('lack of fit' zie Tabel 4 en Figuur 4).



Figuur 3: Meetbereik en lineariteit meetmethode condensatie/adsorptie op silicagel



Figuur 4: Modelafwijkingen (lack of fit) voor de meetmethode condensatie/adsorptie op silicagel

Met de bemonsteringsmethode condensatie/adsorptie op silicagel wordt een goede juistheid en lineariteit in het geteste meetbereik van 0,53 tot 39,7% bekomen (zie Tabel 4 en Figuur 3). De modelafwijkingen zijn ad random verdeeld (zie Figuur 4).

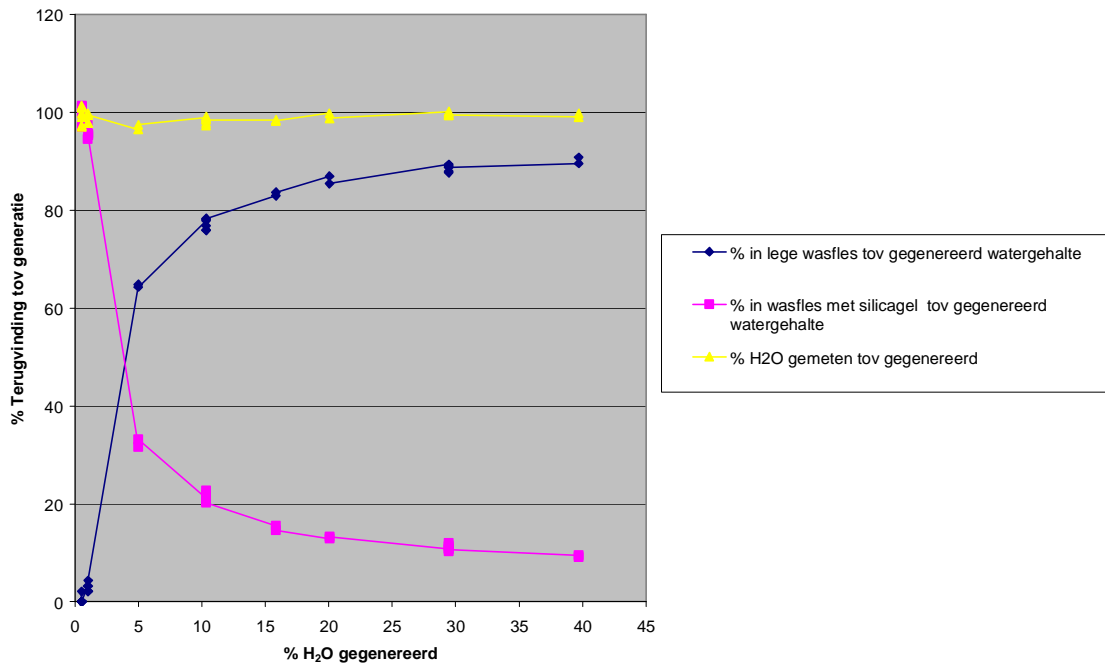
4.4 Verdeling bemonsterde hoeveelheid water tussen condenswasfles/silicagelpatroon

De verdeling van de hoeveelheden water die bij de verschillende watergehaltes resp. in de lege ijsgekoelde impinger en op het silicagel werden teruggevonden zijn in Tabel 5 opgenomen.

Tabel 5: Verdeling water tussen gekoelde wasfles/silicagelpatroon bij alle uitgevoerde bemonsteringen

% H ₂ O gegeneerd	Bemonstering	% in lege wasfles tov gegeneerd watergehalte	% in wasfles met silicagel tov gegeneerd watergehalte	% H ₂ O gemeten tov gegeneerd watergehalte
0,530	1	0,0	97,1	97,1
0,530	2	0,0	101,0	101,0
0,530	3	0,0	101,3	101,3
0,530	4	0,0	101,0	101,0
0,530	5	0,0	97,3	97,3
0,530	6	2,1	97,0	99,1
0,531	1	0	99,8	99,8
0,531	2	0	101,4	101,4
1,025	1	3,2	94,6	97,8
1,025	2	2,2	97,6	99,8
1,044	1	2,1	95,7	97,8
1,044	2	4,3	95,3	99,5
4,989	1	64,9	31,6	96,5
4,989	2	64,3	33,2	97,5
10,33	1	77,9	21,1	99,0
10,33	2	76,8	20,5	97,3
10,33	3	76,0	22,7	98,7
10,33	4	75,9	21,9	97,8
10,33	5	78,2	21,0	99,2
10,33	6	78,3	20,2	98,5
15,84	1	83,0	15,5	98,5
15,84	2	83,7	14,6	98,3
20,06	1	87,0	12,9	99,9
20,06	2	85,5	13,3	98,8
29,47	1	89,4	10,8	100,2
29,47	2	89,2	10,3	99,6
29,47	3	88,9	11,2	100,0
29,47	4	88,0	11,5	99,5
29,47	5	87,7	12,0	99,8
29,47	6	88,8	10,7	99,5
39,70	1	89,6	9,5	99,1
39,70	2	90,8	9,1	99,8

% Terugvinding met lege wasfles-wasfles met silicagel



Figuur 5: Verdeling water tussen lege wasfles en wasfles met silicagel

Bij de lage watergehaltes wordt praktisch al het water op het silicagel geadsorbeerd. Hoe hoger het gegenereerde watergehalte, hoe meer gecondenseerd wordt in de voorafgaande ijsgekoelde lege impinger en hoe minder op silicagel bemonsterd wordt.

4.5 Aantoonbaarheidsgrens

De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de condensatie/adsorptiemethode werd bepaald door een perslucht-gasstroom 6 keer achtereenvolgens te bemonsteren met de methode en wordt berekend als de gemiddelde waarde plus 3 keer de standaardafwijking op het gemiddeld signaal. De bepalingsgrens wordt berekend als de gemiddelde waarde plus 6 keer de standaardafwijking.

De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens bedragen resp. 0,04% H₂O en 0,06% H₂O (resultaten zie Tabel 6).

Tabel 6: Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

Datum	Bemonstering	Periode bemonstering	%H ₂ O gegenereerde gasstroom	% H ₂ O gemeten met silicagel-methode
08/03/06	1	08h50-09h20	0	0,000
08/03/06	2	08h50-09h20	0	0,011
08/03/06	3	09h25-09h55	0	0,000
08/03/06	4	09h25-09h55	0	0,000
08/03/06	5	10h00-10h30	0	0,011
08/03/06	6	10h00-10h30	0	0,022
			Gem	0,008
			Stdev	0,009
			CV (%)	122,003
			Gem + 3x stdev (% H₂O absoluut)	0,04
			Gem + 6x stdev (% H₂O absoluut)	0,06

In de praktijk zal de detectielimiet ook bepaald worden door het reeds aanwezige water op het silicagel. Wanneer het watergehalte hoger is dan het dauwpunt afgelezen uit Figuur 16 vindt geen absorptie meer plaats.

5 RESULTATEN DAUWPUNTSMONITOR M&C OPTICA

5.1 Respons dauwpuntsmonitor bij verschillende dauwpunten

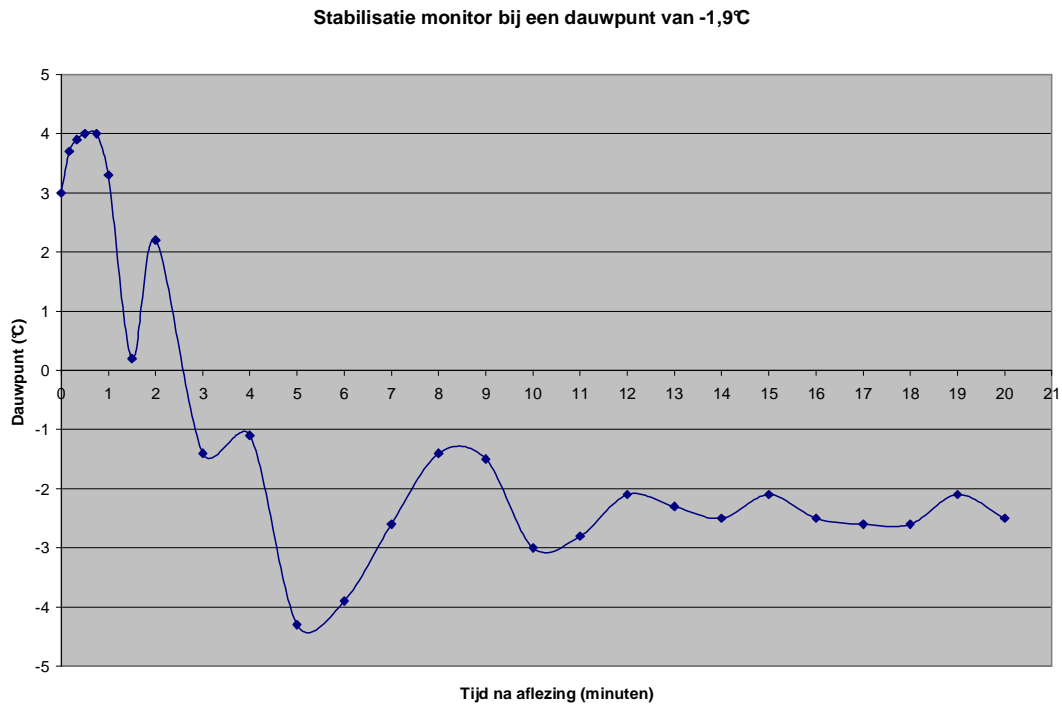
Bij elk watergehalte dat werd aangemaakt voor validatie van de silicagelmethode werd de dauwpuntsmonitor aangekoppeld en werd de responstijd nagegaan. Het watergeneratiesysteem werd eerst gedurende 15 minuten gestabiliseerd, vervolgens werd de aanzuigdarm van de dauwpuntsmonitor aan de gasverdeelleiding aangekoppeld. Het dauwpunt van de monitor werd hier niet gelogd maar manueel opgeschreven na bepaalde tijdstippen (zie Tabel 7).

Tabel 7: Stabilisatie dauwpuntsmonitor bij verschillende dauwpunten

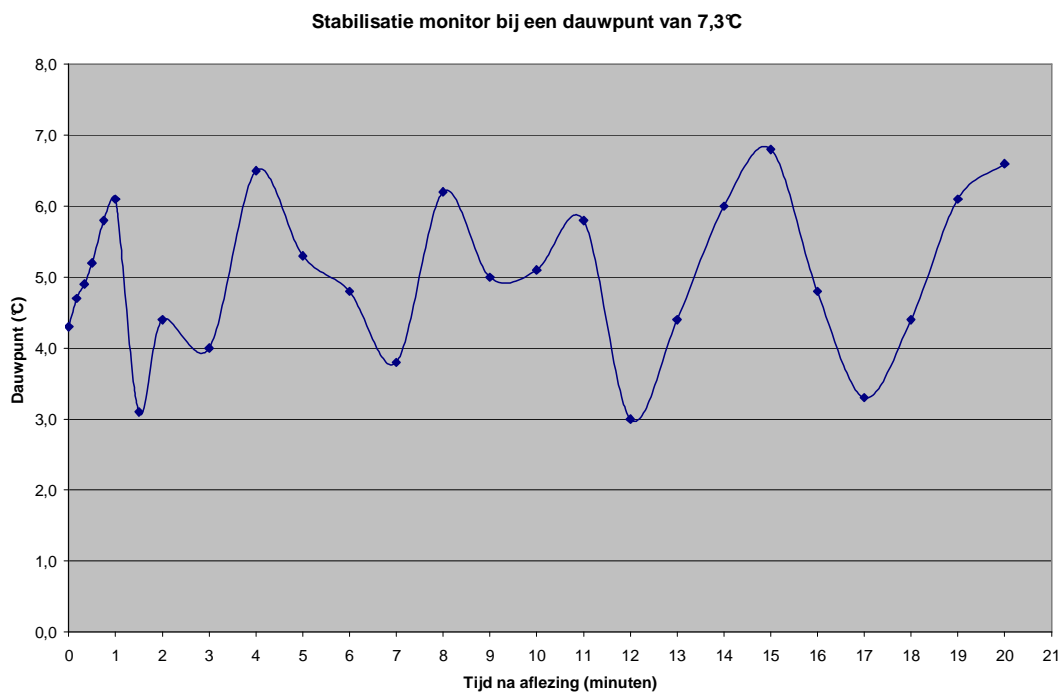
Dauwpunt gegenereerd	-1,9°C	7,3°C	32,8°C	46,4°C	55,1°C	60,1°C	68,7°C
Temp. monitor	50°C	50°C	50°C	80°C	80°C	80°C	80°C
Tijd meting	Dauwpunt gemeten met monitor (°C)						
(omgeving)	3,0	4,3	5,3	8,9	7,8	10,5	7,2)
10 sec	3,7	4,7	16,5	17,4	18,5	17,2	20,5
20 sec	3,9	4,9	21,9	24,5	29,8	20,7	31,0
30 sec	4,0	5,2	27,1	31,3	36,2	29,1	38,1
45 sec	4,0	5,8	30,9	40,8	46,8	39,0	45,0
60 sec	3,3	6,1	33,8	44,8	52,5	48,0	58,0
90 sec	0,2	3,1	34,3	45,6	55,0	60,7	69,0
2 min	2,2	4,4	34,9	45,6	55,4	60,7	69,1
3 min	-1,4	4,0	32,8	46,6	56,0	60,9	69,3
4 min	-1,1	6,5	32,1	45,4	54,6	61,7	72,7
5 min	-4,3	5,3	32,2	45,4	54,6	63,5	70,2
6 min	-3,9	4,8	32,1	45,4	54,7	60,8	79,0
7 min	-2,6	3,8	32,2	45,5	54,7	60,2	79,1
8 min	-1,4	6,2	32,4	45,6	54,8	60,2	79,0
9 min	-1,5	5,0	32,3	45,8	54,9	60,2	79,0
10 min	-3,0	5,1	32,3	45,8	55,0	60,2	74,6
11 min	-2,8	5,8	32,4	45,7	55,0	60,2	74,3
12 min	-2,1	3,0	32,5	46,0	55,1	60,8	69,6
13 min	-2,3	4,4	32,6	46,1	55,1	60,3	69,7
14 min	-2,5	6,0	32,7	45,7	55,0	60,3	69,7
15 min	-2,1	6,8	32,6	46,0	55,0	60,4	69,6
16 min	-2,5	4,8	32,0	46,3	55,2	60,4	69,6
17 min	-2,6	3,3	32,2	46,4	56,4	60,5	69,6
18 min	-2,6	4,4	32,4	46,4	56,1	60,8	69,6
19 min	-2,1	6,1	32,3	46,5	55,3	60,7	69,6
20 min	-2,5	6,6	32,2	46,5	55,2	60,7	69,6
T₉₀*	10 à 12 min	onstabiel	45 sec	1 min	1 min	1,5 min	1,5 min

* tijd voordat het dauwpunt 90% van de eindwaarde bereikt heeft

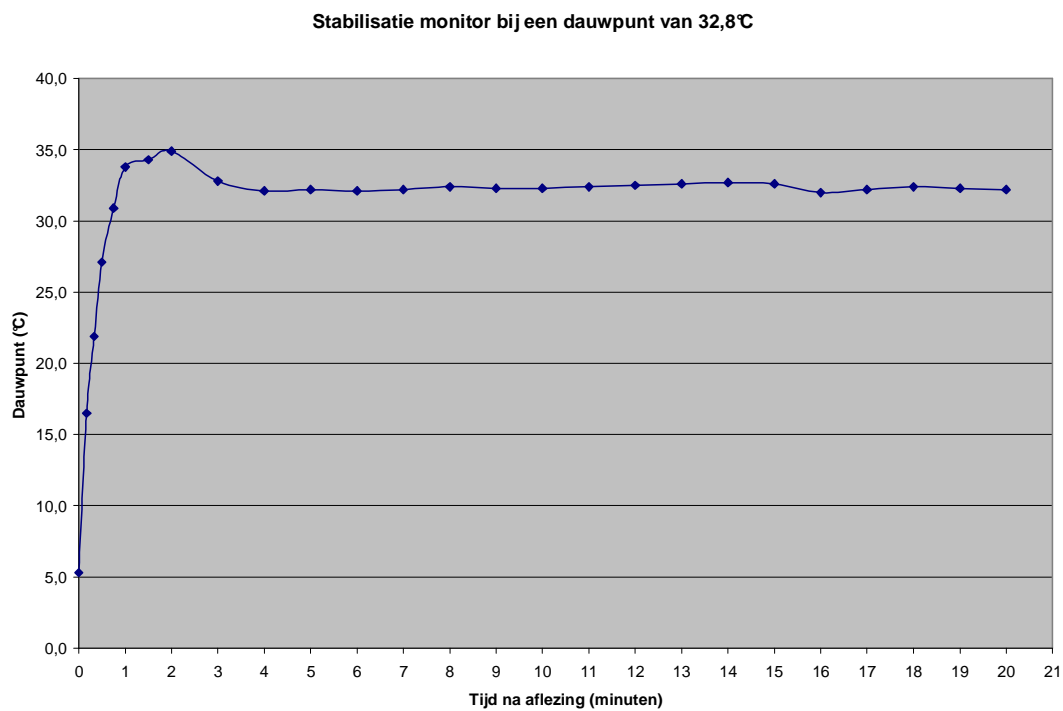
De responscurves zijn op volgende figuren weergegeven.



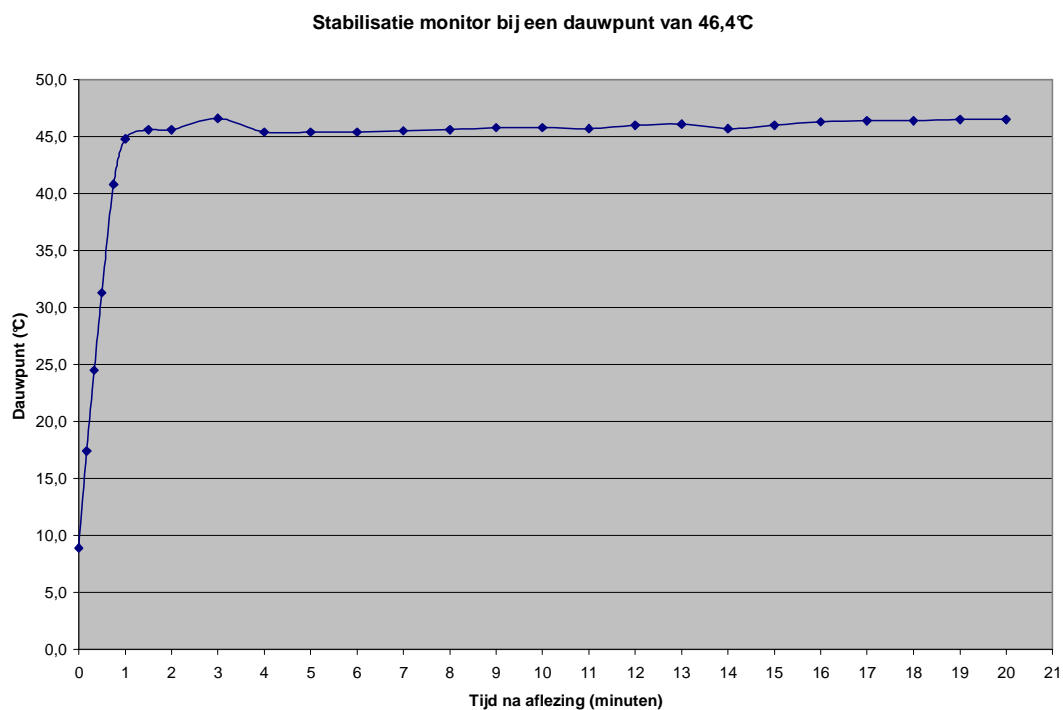
Figuur 6: Verloop signaal monitor bij een dauwpunt van -1,9°C en een temperatuur monitor van 50°C



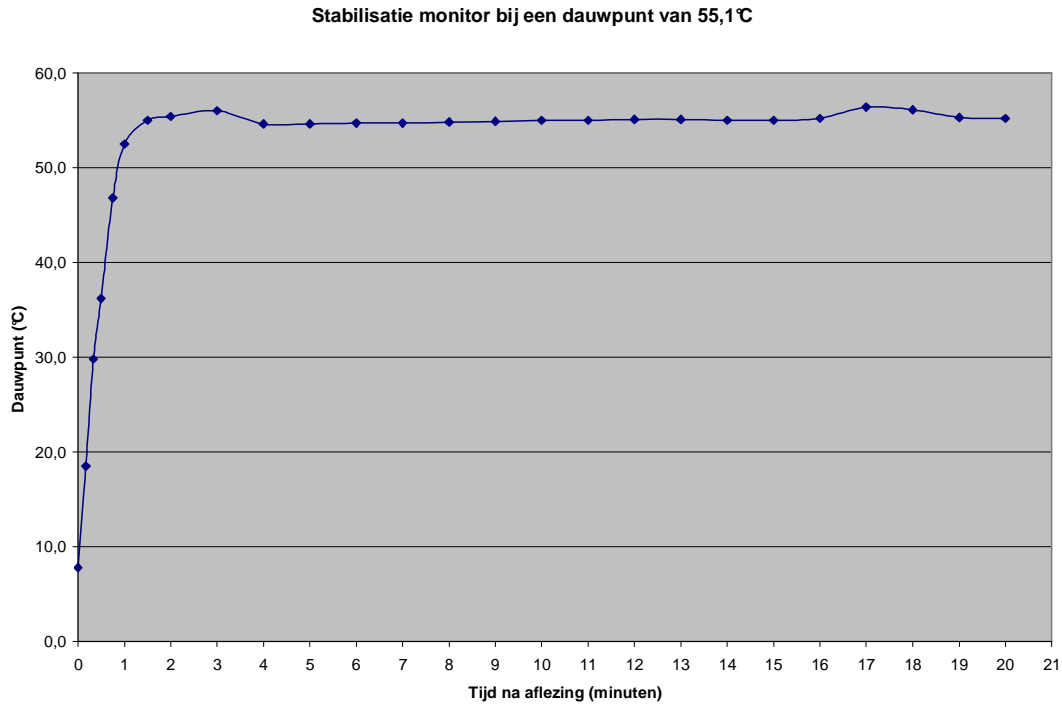
Figuur 7: Verloop signaal monitor bij een dauwpunt van 7,3°C en een temperatuur monitor van 50°C



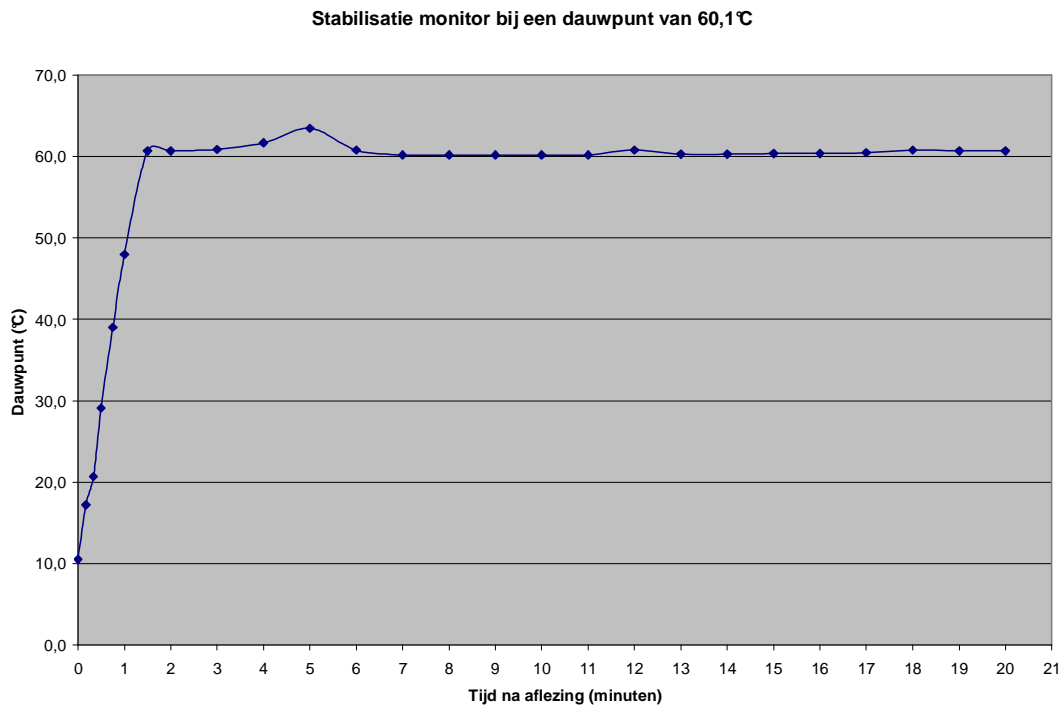
Figuur 8: Verloop signaal monitor bij een dauwpunt van 32,8°C en een temperatuur monitor van 50°C



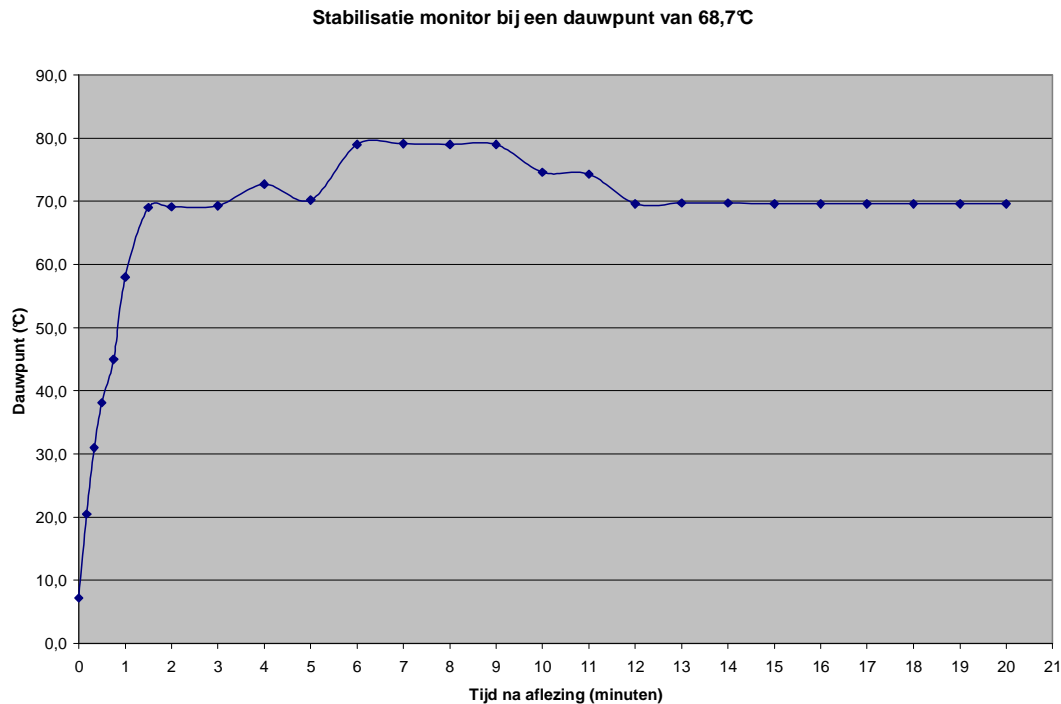
Figuur 9: Verloop signaal monitor bij een dauwpunt van 46,4°C en een temperatuur monitor van 80°C



Figuur 10: Verloop signaal monitor bij een dauwpunt van 55,1°C en een temperatuur monitor van 80°C



Figuur 11: Verloop signaal monitor bij een dauwpunt van 60,1°C en een temperatuur monitor van 80°C



Figuur 12: Verloop signaal monitor bij een dauwpunt van 68,7°C en een temperatuur monitor van 80°C

Voor gegenereerde dauwpunten van 32,8°C tot 68,7°C wordt binnen 1,5 minuut tijd overall 90% van het einddauwpunt bereikt. Bij het laagst gegenereerde dauwpunt van -1,9 °C wordt slechts na 10 à 12 minuten een min of meer stabiel signaal bereikt, bij een dauwpunt van 7,3°C blijft het signaal fluctueren. Deze fluctuaties bij de lage watergehalten werden echter veroorzaakt door het watergeneratiesysteem zelf. Na toevoeging van een druppeltje zeepoplossing aan het waterdosage-systeem waarbij verlaging van de oppervlaktespanning optreedt, bleek dit probleem opgelost en werd wel een stabiel signaal bij de lage dauwpunten bekomen. Er werden echter geen responscurves voor de dauwpuntsmonitor meer opgenomen bij deze lage watergehalten (was niet voorzien in het validatieplan).

5.2 Juistheid en precisie

Tijdens de 30 minuuts-bemonsteringen op silicagel (condensatie/adsorptie methode) werd de meetwaarde van de dauwpuntsmonitor eveneens telkens na 0, 10, 20 en 30 minuten afgelezen. De aanzuigleiding van de dauwpuntsmonitor was continu aan de gasverdeelleiding gekoppeld.

Bij de bepaling van de responstijd van de dauwpuntsmonitor was gebleken dat het generatiesysteem onstabiel was bij een gegenereerd dauwpunt van -1,9 en 7,3°C. Het watergeneratiesysteem werd aangepast: enkele druppeltjes van een zeepoplossing werden toegevoegd aan het waterreservoir. Daarna werden nogmaals bemonsteringen met condensatie/adsorptiemethode en metingen met monitor bij deze dauwpunten uitgevoerd. Bij deze twee lage watergehalten werd de temperatuur van de monitor bovendien van 50°C naar 30°C verlaagd.

Tabel 8: Overzicht resultaten juistheid en precisie dauwpuntsmonitor (op basis van dauwpunt)

Dauwpunt gegenereerde gasstroom (°C)	Gemiddeld dauwpunt gemeten met monitor (°C) ⁽¹⁾	Temperatuur monitor (°C)	Precisie CV (% relatief)	Juistheid als Bias (% relatief)
perslucht	-24,1 -23,3 -23,4	50	-1,3 0,0 -0,6	- - -
-1,9	-2,8 -1,9 -2,7 -2,5 ⁽²⁾	50	-24 -53 -17 -32**	49 -1,3 40 29**
-1,9 ⁽³⁾	-1,4	30	-18	-26
7,3	5,3	50	20	-28
7,6 ⁽³⁾	7,5	30	1,9	-1,9
32,8	32,5	50	0,59	-1,1
46,4	46,5 46,4 46,6 46,5 ⁽²⁾	80	0,18 0,21 0,21 0,22 ⁽²⁾	0,22 0,05 0,38 0,22 ⁽²⁾
55,1	55,5	80	0,85	0,73
60,1	60,6	80	0,39	0,87
68,7	69,2 69,2 69,3 69,2 ⁽²⁾	80	0,63 0,26 0,35 0,41 ⁽²⁾	0,69 0,73 0,87 0,76 ⁽²⁾
75,6	75,4	80	0,08	-0,24

⁽¹⁾ Elke waarde is een gemiddelde van 4 meetwaarden (afgelezen na 0, 10, 20 en 30 min)

⁽²⁾ gemiddelde van 3 x 4 metingen (= 12 meetwaarden)

⁽³⁾ watergeneratiesysteem aangepast (toevoeging zeepoplossing)

Tabel 9: Overzicht resultaten juistheid en precisie dauwpuntsmonitor (op basis van omgerekend % H₂O)

% H ₂ O gegenereerde gasstroom	Gemiddeld dauwpunt gemeten met monitor (°C)	Omgerekend % H ₂ O gemeten met monitor ⁽¹⁾	Temp. monitor (°C)	Precisie CV(% relatief)	Juistheid als Bias (% relatief)
perslucht	-24,1 -23,3 -23,4	0,07 ⁽⁴⁾ 0,06 ⁽⁴⁾ 0,06 ⁽⁴⁾	50		- - -
0,530	-2,8 -1,9 -2,7 -2,5	0,496 0,533 0,503 0,511	50	5,0 7,4 3,3 6,0	-6,4 0,57 -5,1 -3,7
0,531 ⁽³⁾	-1,4	0,553	30	1,8	4,1
1,025	5,3	0,891	50	7,3	-13
1,044 ⁽³⁾	7,5	1,036	30	0,96	-0,80
4,99	32,5	4,887	50	1,1	-2,0
10,33	46,5 46,4 46,6 46,5⁽²⁾	10,41 10,37 10,45 10,41	80	0,42 0,49 0,49 0,53	0,73 0,35 1,1 0,73
15,84	55,5	16,19	80	2,3	2,2
20,06	60,6	20,57	80	1,1	2,6
29,47	69,2 69,2 69,3 69,2⁽²⁾	30,16 30,19 30,32 30,22	80	1,9 0,80 1,1 1,2	2,3 2,4 2,9 2,5
39,70	75,4	39,35	80	0,25	-0,90

⁽¹⁾ berekend met tabel van Handbook of CRC (vapor pressure of water below 100°C, zie bijlage III)

⁽²⁾ gemiddelde van 3 x 4 metingen (= 12 meetwaarden)

⁽³⁾ watergeneratiesysteem aangepast (toevoeging zeepoplossing)

⁽⁴⁾ voor de omrekening naar %H₂O werd hier de dampspanning van ijs gebruikt ipv die van water; volgens de handleiding van het toestel is het niet heel duidelijk of er al dan niet een ijslaag gevormd wordt; voor de hogere temperaturen is het verschil tussen de dampspanning van ijs en water bekend, voor temperaturen <-15°C zijn er geen gegevens beschikbaar voor de dampspanning van water (enkel voor ijs).

In Tabel 10 zijn de resultaten voor juistheid en precisie van de monitor samengevat voor de 3 watergehalten waarbij 12 meetwaarden opgenomen werden. De met de monitor gemeten dauwpunten werden telkens omgerekend naar het absoluut watergehalte in de gasstroom. Enkel de resultaten na aanpassing van het watergeneratiesysteem voor de lage watergehalten zijn weergegeven.

Tabel 10: Overzicht resultaten juistheid en precisie

% H₂O gegenereerde gasstroom	% H₂O gemeten	Temp. monitor (°C)	Precisie CV*(% relatief)	Juistheid als Bias (% relatief)
0,531	0,553	30	1,8	4,1
10,33	10,41	80	0,53	0,73
29,47	30,22	80	1,2	2,5

* variatiecoëfficiënt

De dauwpuntsmonitor meet juist en precies in het geteste gebied bij de ingestelde temperatuur van de monitor. Belangrijk is wel dat de thermostatisering van de monitor niet te hoog boven het dauwpunt wordt ingesteld. Dit blijkt uit de betere resultaten die bij de lage watergehalten (0,53 en 1 %) bekomen worden indien de verwarming van het toestel wordt afgezet.

Aangezien het signaal van de monitor bij deze testen nog niet gelogd kon worden, werden alle watergehalten achteraf nog eens aan de dauwpuntsmonitor aangeboden (zie §5.3 bepaling meetbereik en lineariteit). Ook uit die gegevens kunnen waarden voor juistheid en precisie worden afgeleid (zie Tabel 12).

Uit de proeven waarbij het generatiesysteem voor waterdamp niet stabiel was, blijkt dat de dauwpuntsmonitor M&C Optica niet goed reageert op schommelende watergehalten. Het generatiesysteem was weliswaar onstabiel, maar het gemiddeld gegenereerd watergehalte (of dauwpunt) over een langere periode is wel nauwkeurig gekend. De onstabieliteit wordt mogelijk veroorzaakt door het vallen van druppels uit de doseerinrichting (MFC) op de hete plaat in de verdamper. Dit geeft korte pieken met hogere watergehalten en de monitor kan deze niet snel genoeg meten om tot een correct gemiddeld resultaat te komen. Het gevolg is dat er een negatieve bias (onderschatting) ontstaat in dergelijke situatie indien de onstabiele meetwaarden over een bepaalde periode worden uitgemiddeld.

5.3 Meetbereik en lineariteit

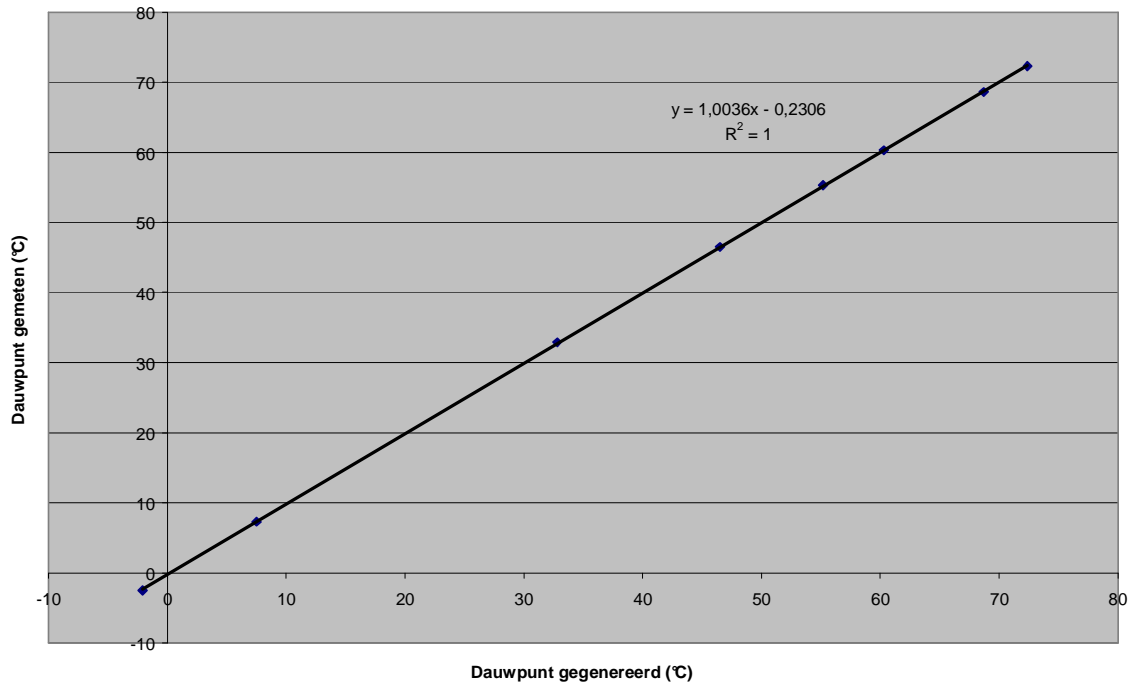
Op 24/03, 27/03 en 28/03/06 werden gasstromen met verschillende dauwpunten gegenereerd in het referentielaboratorium die vervolgens gedurende een half uur met de dauwpuntsmonitor werden gemeten ter bepaling van de lineariteit. Tijdens deze testen werd het signaal van de monitor continu geregistreerd. Elke meetwaarde is een 30-minuutsgemiddelde. De resultaten zijn in Tabel 11 opgenomen. Uit de lineariteitstesten van de monitor kunnen eveneens gegevens betreffende juistheid en precisie worden afgeleid. In Tabel 11 wordt de spreiding als % CV en de procentuele bias voor de dauwpuntsmetingen weergegeven.

Tabel 11: Lineariteit en meetbereik dauwpuntsmonitor (dauwpuntsgegevens)

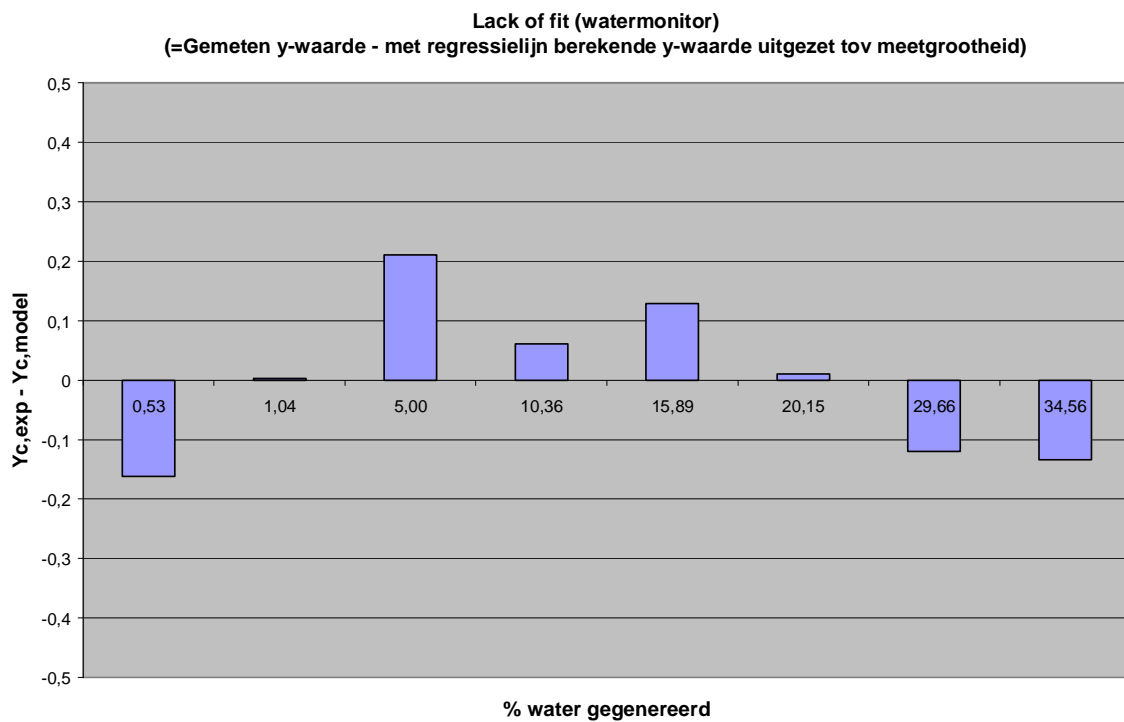
Generatie		Temp. monitor (°C)	Dauwpunt gemeten met monitor (°C)	CV (% relatief)	Bias, % relatief (op dauwpunt)	Lack of fit (°C)
% H ₂ O	Dauwpunt (°C)					
0 N ₂ (25-80°C)	-	25	-39,0±1,1	-2,7	-	-
0 perslucht (25°C)	-	25	-22,5±0,2	-0,90	-	-
0 perslucht (80-25°C)	-	25	-22,3±0,0	-0,21	-	-
0 N ₂ (25°C)	-	25	-39,0±0,3	-0,72	-	-
0,525	-2,1	25	-2,5±0,4	-17	19,0	-0,16
1,039	7,5	25	7,3±0,2	2,5	-2,7	0,00
4,997	32,8	50	32,9±0,1	0,3	0,3	0,21
10,36	46,5	75	46,5±0,04	0,09	0,0	0,06
15,89	55,2	75	55,3±0,1	0,20	0,2	0,13
20,15	60,3	75	60,3±0,1	0,18	0,0	0,01
29,66	68,7	75	68,6±0,1	0,16	-0,1	-0,12
34,56	72,4	75	72,3±0,09	0,12	-0,1	-0,13

Op de resultaten werd een regressie-analyse uitgevoerd (zie Figuur 13). Voor elk watergehalte wordt de experimentele afwijking ten opzichte van het kalibratiemodel gekwantificeerd (= lack of fit), zie Tabel 11 en Figuur 14. De modelafwijkingen zijn ad random verdeeld (zie Figuur 14).

Lineariteit watermonitor M&C Optica



Figuur 13: Lineariteitstest dauwpuntsmonitor M&C Optica



Figuur 14: Modelafwijkingen (lack of fit) voor de meting met dauwpuntsmonitor

Tabel 12: Lineariteit en meetbereik dauwpuntsmonitor (dauwpuntsmetingen omgerekend naar % H₂O)

% H₂O gegeneerd	Temp. monitor (°C)	Dauwpunt gemeten met monitor (°C)	Meetwaarde monitor omgerekend naar % H₂O	CV(% relatief) (op %H₂O)	Bias, % relatief (op %H₂O)	Lack of fit %H₂O
0 N ₂ (25-80°C)	25	-39,0±1,1	-		-	-
0 perslucht (25°C)	25	-22,5±0,2	-		-	-
0 perslucht (80-25°C)	25	-22,3±0,0	-		-	-
0 N ₂ (25°C)	25	-39,0±0,3	-		-	-
0,525	25	-2,5±0,4	0,508±0,017	3,3	-3,2	-0,06
1,039	25	7,3±0,2	1,021±0,013	1,3	-1,7	-0,06
4,997	50	32,9±0,1	5,002±0,027	0,54	0,10	0,00
10,36	75	46,5±0,04	10,34±0,02	0,22	-0,21	0,03
15,89	75	55,3±0,1	15,91±0,09	0,53	0,12	0,12
20,15	75	60,3±0,1	20,15±0,10	0,49	0,02	0,15
29,66	75	68,6±0,1	29,24±0,14	0,48	-1,4	-0,19
34,56	75	72,3±0,09	34,30±0,13	0,37	-0,76	0,02

De juistheid, precisie (herhaalbaarheid) en lineariteit van de dauwpuntsmonitor waarbij de gemeten dauwpunten zijn omgerekend naar %H₂O is goed onder de geteste omstandigheden.

5.4 Capaciteit van het silicagel in functie van het dauwpunt

Gasstromen met verschillende (lage) dauwpunten werden aangemaakt in het referentielaboratorium. Eerst werd het dauwpunt van de gegenereerde gasstroom gemeten. Daarna werd de gasstroom telkens doorheen een impinger met 10 g oranje silicagel gestuurd. Het dauwpunt van de gasstroom na de impinger met silicagel werd continu met de dauwpuntsmonitor gemeten (zie opstelling Figuur 2) totdat het silicagel geen water meer opnam en het dauwpunt van de gasstroom dus terug bereikt werd (zie verloop voorbeeldgrafiek op Figuur 15). Vanaf het ogenblik dat het begindauwpunt bereikt werd, neemt het silicagel helemaal geen water meer op en is de maximale capaciteit bereikt.

De impinger met silicagel werd telkens voor en na de proef gewogen om de maximale op het silicagel geadsorbeerde hoeveelheid water te bepalen in functie van het dauwpunt van de gasstroom.

Tabel 13: Doorbraaktesten silicagel

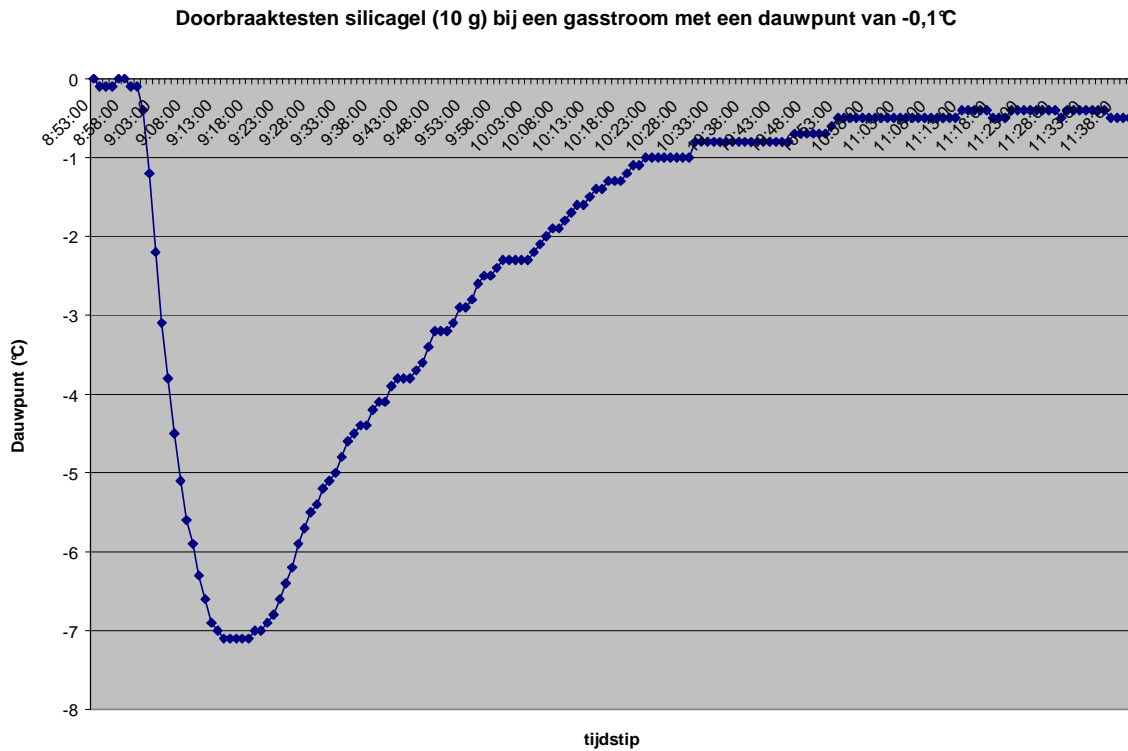
datum	begin	eind	T _d (°C)	Druk (mbar)	Gewicht silicagel		Gewicht Water (g)	Koeling/debiet
					Begin belading	Eind belading		
05/4/06	15h50	07h58	-28,6	1012,1	10,055	10,263	0,208	WF gekoeld water (20°C) Q = 6l/min
30/3/06	09h23	12h57	-22,4	999,3	10,187	10,437	0,250	WF gekoeld water (20°C) Q = 4l/min
06/4/06	08h46	12h40	-16,5	1013,5	10,326	10,820	0,494	WF gekoeld in ijs, Q = 6l/min
03/4/06	08h50	12h43	-11,0	1013,5	10,189	11,081	0,892	WF gekoeld in ijs, Q = 4l/min
04/4/06	08h49	11h54	-5,0	1015,5	10,069	10,967	0,898	WF gekoeld in ijs, Q = 6l/min
07/4/06	08h53	11h40	-0,1	1012,2	10,205	11,182	0,977	WF gekoeld water (20°C) Q = 6l/min
05/4/06	08h37	11h30	5,0	1011,7	10,165	11,148	0,983	WF gekoeld water (20°C) Q = 6l/min
05/4/06	12h43	15h00	12,3	1011,0	10,356	11,865	1,509	WF gekoeld water (20°C) Q = 6l/min
06/4/06	13h30	15h55	16,5	1012,3	10,494	12,698	2,204	WF gekoeld water (20°C) Q = 6l/min

T_d: dauwpunt van de aangeboden gasstroom

Voor aanmaak van de eerste twee gasstromen werd perslucht gemengd met stikstof. Aangezien de gegenereerde gasstroom hier op omgevingstemperatuur was, volstond een bemonstering met water in plaats van met ijs. Voor de gasstromen die met het watergeneratiesysteem werden aangemaakt en dus tot 90°C opgewarmd werden, werd een

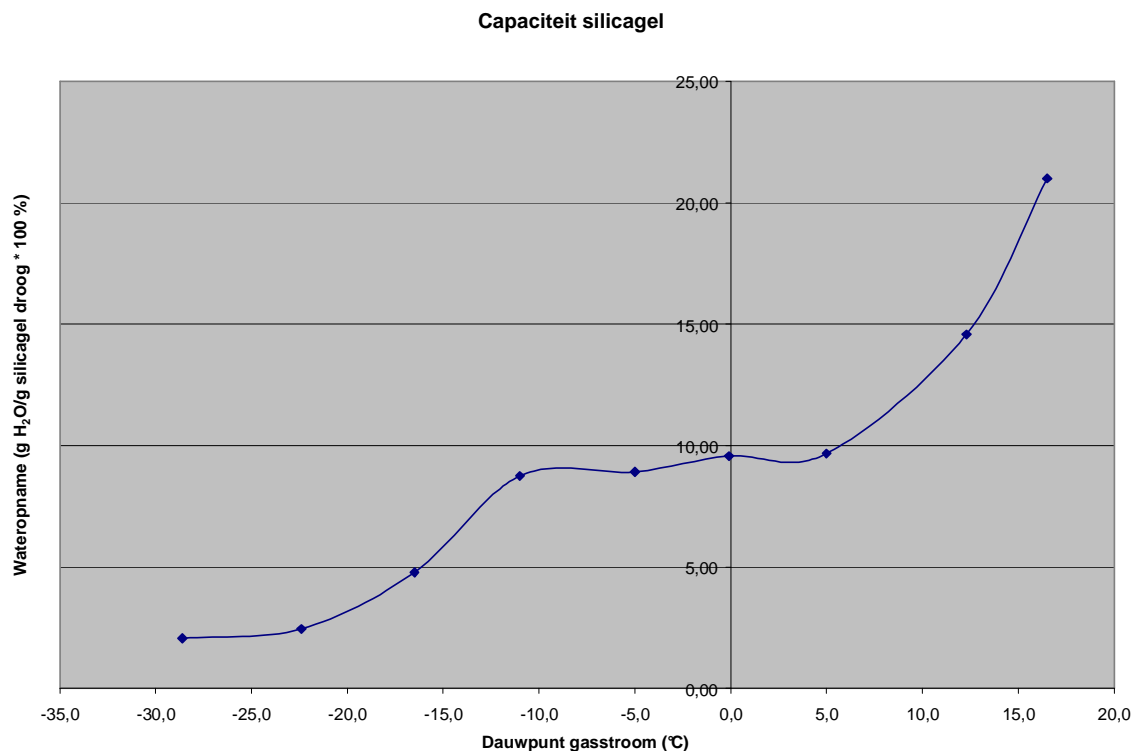
ijskoeling toegepast. Vanaf 04/04/06 werd het debiet doorheen het silicagel verhoogd om een snellere verzadiging van het silicagel te bekomen.

Vanaf een dauwpunt van $-0,1^{\circ}\text{C}$ werd gekoeld met water op laboratoriumtemperatuur in plaats van met ijs. Bij een ijskoeling zou het water nl. door condensatie op het silicagel achterblijven in plaats van door adsorptie.



Figuur 15: Voorbeeldcurve test capaciteit van silicagel (proef uitgevoerd op 07/04/06)

Het maximale gewicht water dat bij elke belading geadsorbeerd werd, gedeeld door de hoeveelheid gebruikte droge silicagel (in % uitgedrukt) werd voor elke test uitgezet ten opzichte van het dauwpunt van de gegenereerde gasstroom (zie Figuur 16).



Figuur 16: Capaciteit silicagel (10 g) bij verschillende dauwpunten

Uit Figuur 16 blijkt dat bij 8 à 9 gewichts %H₂O een plateau waarneembaar is. Op dit plateau wordt nog nauwelijks een gewichtstoename van het silicagel bij stijging van het dauwpunt vastgesteld, wat wil zeggen dat het silicagel geen water meer opneemt. Silicagel van 8-9 gewichts% H₂O is dus niet meer te vertrouwen (kan zowel een dauwpunt van -15°C als +5°C doorlaten). Silicagel met 5 gewichts% H₂O zou nog juist toelaatbaar zijn, maar het silicagel wordt best telkens gedroogd voor gebruik.

5.5 Watergehalte silicagel uit pot

Om na te gaan hoeveel water een gebruikte pot oranje silicagel reeds bevat voor gebruik, werd telkens ± 10 g silicagel uit de pot gedurende 1 week-end op 105°C gedroogd en opnieuw gewogen. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 14.

Tabel 14: Watergehalte silicagel uit pot

Gewicht silicagel uit pot (nat) in g	Gewicht silicagel droog in g	% H ₂ O (= g H ₂ O/g silicagel droog * 100%)
9,9084	9,8539	0,55
9,9801	9,9220	0,58
9,9674	9,9092	0,58

5.6 Blootstelling verschillende soorten silicagel aan lucht

Verschillende soorten droge silicagel werden gedurende 11 dagen aan de lucht blootgesteld om na te gaan hoeveel water wordt opgenomen:

- Oranje silicagel (specificaties zie §4.1)
- Blauwe silicagel (VEL, productnummer 91530, Kieselgel blauw, 5 kg)
- Witte silicagel (Belgolabo productnummer 4919282, "Trockenperlen")
- Wit poeder (Silicagel-100, Merck)

De resultaten zijn in onderstaande tabel opgenomen.

Tabel 15: Blootstelling van verschillende soorten silicagel aan omgevingslucht

Gewicht silicagel uit pot (nat) in g	Gewicht silicagel droog in g	g H ₂ O	% H ₂ O	Kleur van de geteste silicagel
12,1780	10,3158	1,8622	15,3	oranje (droog), geel (nat)
12,0086	10,1979	1,8107	15,1	oranje (droog), geel (nat)
12,0305	10,2139	1,8166	15,1	oranje (droog), geel (nat)
12,1487	10,3896	1,7591	14,5	blauw (droog), roze (nat)
12,1173	10,2720	1,8453	15,2	blauw (droog), roze (nat)
12,1984	10,3963	1,8021	14,8	blauw (droog), roze (nat)
9,7150	8,1689	1,5461	15,9	wit (verkleurt niet)
9,7081	8,1544	1,5537	16,0	wit (verkleurt niet)
9,8173	8,2493	1,5680	16,0	wit (verkleurt niet)
10,4381	9,9520	0,4861	4,66	wit poeder (verkleurt niet)
10,2643	9,7865	0,4778	4,65	wit poeder (verkleurt niet)
10,3316	9,8366	0,4950	4,79	wit poeder (verkleurt niet)

De drie grofkorrelige soorten hebben ongeveer eenzelfde capaciteit, het wit poeder heeft een lagere capaciteit. De capaciteit van 15% H₂O komt overeen met een dauwpunt van 10 à 15°C. Conclusie is dat uitsluitend silicagel (met kleurstof) gebruikt mag worden dat bedoeld is om gasen te drogen.

6 VERGELIJKING TOV PERFORMANTIECRITERIA NORM

6.1 Bemonstering op silicagel

In de norm EN 14790 zijn de minimum te testen performantiekarakteristieken met bijhorende performantiecriteriën van de referentie-meetmethode opgenomen. In Tabel 16 zijn deze criteria alsook de beschikbare informatie voor de methode condensatie/adsorptie op silicagel opgenomen.

Tabel 16: Vergelijking van de karakteristieken van de condensatie/adsorptie op silicagel methode tov de performantiekarakteristieken van de norm

Performantiekarakteristieken voor de referentiemethode	Performantiecriteriën	Gegevens voor methode condensatie/adsorptie op silicagel*
Volume gasmeter		Tolerantie bij kalibratie volledige Tecora: 5% Standaardonzekerheid is dus $5\%/\sqrt{3}=2,9\%$
Onzekerheid van het bemonsterde volume	$\leq \pm 2\%$ van het aangezogen volume	
Onzekerheid temperatuur	$\leq \pm 2,5$ K	<1,2K
Onzekerheid absolute druk	$\leq \pm 1\%$ van de absolute druk	$\leq \pm 1\%$ van de absolute druk (=tolerantie kalibratieprocedure)
Weging van de hoeveelheid water	Niet gedefinieerd	s herhaalmetingen** (zie Tabel 17)=0,02 maximale toegestane afwijking voor het controlegewicht van de balans bij metingen = 0,05 g
Onzekerheid geassocieerd met de balans		
Herhaalbaarheid van de weging ter velde		
Lek in de staalnamelijp	$\leq 2\%$ van het nominale aanzuigdebiet	$\leq 2\%$ van het nominale aanzuigdebiet
Collectie-efficiëntie	Niet gedefinieerd in definitieve norm	<u>Uit juistheidstesten:</u> 99,6% bij 0,530 %H ₂ O 98,4% bij 10,331 %H ₂ O 99,8% bij 29,474 %H ₂ O

* afgeleid uit kalibratie-instructies van de Tecora aanzuigeenheid en van de bovenweger

** afgeleid uit herhaalmetingen van een impinger met silicagel+glazen aanzuigsonde op balans in de meetwagen verspreid over twee dagen (zie Tabel 16).

De Tecora aanzuigeenheid wordt in zijn geheel gekalibreerd ten opzichte van een Bellprovervat. De hierbij toegestane kalibratie-tolerantie is volgens VITO-procedure vastgelegd op 5%. In deze 5%-tolerantie zijn onzekerheden ten gevolge van druk en temperatuur wel reeds inbegrepen. Indien de criteria van de norm voor aangezogen volume (2%), druk (1%) en temperatuur (2,5K/gem.temp ter hoogte van de gasteller, stel hiervoor 1%) gecombineerd worden, dan is het gecombineerde performantiecriterium 2,4% (=tolerantie). De in de procedure toegelaten tolerantie ligt dus hoger dan toegelaten in de norm. In de meetonzekerheid wordt met de 5%-tolerantie verder gerekend om zo na te gaan of voldaan wordt aan de toegelaten meetonzekerheid van 20%.

De fout op de weging werd bepaald door het uitvoeren van herhaalmetingen van een met silicagel gevulde impinger + glazen aanzuigsonde op de in de praktijk gebruikte balans die in de meetwagen stond opgesteld. De impinger werd telkens uit een ijsbad gehaald en gedroogd voor de weging zoals bij praktijkmetingen gebeurt. De wegingen werden op verschillende dagen uitgevoerd en door 2 verschillende uitvoerders. De resultaten zijn in onderstaande tabel opgenomen.

Tabel 17: Herhaalwegingen van impinger met silicagel+aanzuigsonde

Datum en tijdstip weging	Gewicht controlegewicht balans in g	Gewicht impinger met 100 g silicagel + glazen aanzuigsonde
1/6/06 15:27	277,84	255,59
1/6/06 16:12	277,85	255,64
1/6/06 17:41	277,85	255,65
1/6/06 17:55	277,85	255,64
1/6/06 18:10	277,85	255,64
2/6/06 08:53	277,85	255,63
2/6/06 09:13	277,85	255,64
2/6/06 09:33	277,85	255,63
2/6/06 09:48	277,85	255,63
2/6/06 09:58	277,85	255,63
Gem	277,85	255,63
Stdev	0,003	0,02
% rsd	0,001	0,006

Bij praktijkmetingen wordt telkens een controlegewicht op de balans geplaatst. De maximaal toegelaten afwijking mag volgens de procedure 0,05 g bedragen. Deze 0,05 kan als tolerantie beschouwd worden en moet dus gedeeld worden door $\sqrt{3}$ voor inbrenging in de meetonzekerheid. Aangezien $0,05/\sqrt{3} = 0,03$ g groter is dan de vastgestelde spreiding op herhaalwegingen, wordt deze waarde gebruikt voor de meetonzekerheid. Bij de herhaalwegingen zijn eventuele fouten ten gevolgen van vuil of van afbrokkelen van darm bijvoorbeeld niet inbegrepen.

6.2 Dauwpuntsmonitor

In de norm EN 14790 zijn enkel performantiekarakteristieken vastgelegd voor een adsorptie of condensatie/adsorptie methode en niet voor een monitor. Voor de monitor kan dus geen vergelijking met de criteria worden uitgevoerd.

7 MEETONZEKERHEID

7.1 Methode condensatie/adsorptie op silicagel

Het waterdampgehalte van de gasstroom uitgedrukt in volume% wordt met onderstaande formules berekend:

$$h = \frac{m}{V_{m(\text{std})}} = \frac{m_{\text{con}} + m_{\text{ad}}}{V_{m(\text{std})}}$$

$$V_{m(\text{std})} = V_m \times \frac{T_{\text{std}}}{T_m} \times \frac{P_m}{P_{\text{std}}} = V_m \times \frac{T_{\text{std}}}{T_m} \times \frac{P_{\text{rel}} + P_{\text{atm}}}{P_{\text{std}}}$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{100 \times h}{h + 0,804}$$

Met

h: waterdampgehalte in kg/Nm³dr

m: totale hoeveelheid water bemonsterd met adsorptie- en condensatietrap (in g)

m_{con}: hoeveelheid water bemonsterd met condensatie-eenheid

m_{ad}: hoeveelheid water bemonsterd met adsorptie-eenheid

V_m: aangezogen droge gasvolume in m³ (eindvolume – beginvolume)

V_{m(std)}: aangezogen droge gasvolume afgelezen met de gasmeter, bij standaardcondities, in m³

T_m: gemiddelde temperatuur van het bemonsterde gas ter hoogte van de gasmeter, in K

T_{std}: standaard temperatuur, 273 K

P_m=P_{rel}+P_{atm}: de absolute druk (in mbar) ter hoogte van de gasmeter; P_m is de som van de relatieve druk ter hoogte van de gasmeter P_{rel} + de atmosferedruk P_{atm}

P_{std}: de standaarddruk, 1013 mbar

0,804: dichtheid waterdamp (g/l)

Met behulp van de foutenpropagatieregels toegepast op de formules voor het watergehalte van de gasstroom kan de gecombineerde onzekerheid op het watergehalte berekend worden:

$$\frac{u(h)}{h} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{m,std})}{V_{m,std}}\right)^2}$$

$$\frac{u(\%H_2O)}{\%H_2O} = \sqrt{\left(\frac{u(100 \times h)}{100 \times h}\right)^2 + \left(\frac{u(h + 0,804)}{h + 0,804}\right)^2}$$

$$u(100 \times h) = 100 \times u(h)$$

⇒

$$\begin{aligned} \frac{u(\%H_2O)}{\%H_2O} &= \sqrt{\left(\frac{u(100 \times h)}{100 \times h}\right)^2 + \left(\frac{u(h + 0,804)}{h + 0,804}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{100 \times u(h)}{100 \times h}\right)^2 + \frac{u(h)^2 + u(0,804)^2}{(h + 0,804)^2}} \\ &= \sqrt{\left(\frac{u(h)}{h}\right)^2 + \left(\frac{u(h)}{h + 0,804}\right)^2} \end{aligned}$$

De meetonzekerheid op het watergehalte in de gasstroom wordt (ook volgens de EN 14790) bepaald uit de onzekerheid op het aangezogen volume en de onzekerheid op het totaal gewicht water dat bemonsterd werd op de adsorptie- en condensatie-eenheid.

Onzekerheid op het aangezogen gasvolume

De Tecora aanzuigenheid wordt in het geheel gekalibreerd ten opzichte van een primaire standaard (Bellprovervat). Het met de gasmeter aangezogen gasvolume wordt hierbij omgerekend naar standaardomstandigheden en vergeleken met het gegenereerde gasvolume uitgedrukt in standaardomstandigheden. Hierbij wordt volgens de procedure een maximum tolerantie van 5% toegelaten. Tijdens kalibratie en meting wordt dezelfde interne temperatuursensor van de aanzuigenheid gebruikt. De eventuele onzekerheid op deze sensor zit dus eveneens vervat in de 5%-tolerantie. Tijdens kalibratie wordt wel een andere barometer gebruikt dan tijdens de meting. De onzekerheid op de barometerdruk (1% tolerantie volgens procedure) tijdens meting moet nog wel extra worden ingebracht. Samengevat wordt de onzekerheid op het gasvolume bepaald door de kalibratie-tolerantie (5%), de onzekerheid op de primaire Bellprover volumekalibratiestandaard (0,2%) en de onzekerheid op de afgelezen barometer tijdens de meting (1% tolerantie).

De onzekerheid ten gevolge van het toegestane lek criterium (2%) is niet in de kalibratie-tolerantie inbegrepen en moet eveneens nog extra worden bijgeteld.

Onzekerheid op de bemonsterde hoeveelheid water

m_{con} en m_{ad} worden bepaald uit verschilweginen van de verschillende impingers voor en na bemonstering:

$$m_{\text{con}} = m_{\text{con}}^{\text{finaal}} - m_{\text{con}}^{\text{initieel}}$$

$$m_{\text{ad}} = m_{\text{ad}}^{\text{finaal}} - m_{\text{ad}}^{\text{initieel}}$$

De onzekerheid die geassocieerd gaat met de weging voor de bemonstering is gelijk aan de onzekerheid bij de weging na de bemonstering.

De maximum toegelaten afwijking volgens procedure op een weging met een bovenweger tot op 0,01 g = 0,05 g

Bias ten gevolge van het niet corrigeren voor de (beperkte) collectie-efficiëntie

Indien de meetresultaten niet gecorrigeerd worden voor de collectie-efficiëntie, moet de fout ten gevolge van het niet corrigeren volgens de norm EN 14790 aan de onzekerheid toegevoegd worden. De collectie-efficiëntie wordt volgens de norm bepaald door het plaatsen van een bijkomende absorptie-eenheid na de “normale” bemonsteringseenheid. Het water dat nog met die bijkomende trap gevangen wordt, wordt met dezelfde weegprocedure bepaald als het gewicht water op de normale bemonsteringseenheid. De collectie-efficiëntie in % wordt dan gegeven door:

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{con}} + m_{\text{ad}}}{(m_{\text{con}} + m_{\text{ad}} + m_{\text{add}})} \times 100$$

met m_{add} : massa waterdamp in g gecollecteerd met de bijkomende absorptie-eenheid

Aangezien de gegenereerde watergehalten in deze validatiestudie gekend zijn, kan de collectie-efficiëntie hier afgeleid worden uit de juistheidstesten ($\varepsilon = 100\%$ bias). De collectie-efficiëntie lag voor twee van de drie watergehalten rond de 100% (99,6 en 99,8% bij resp. 0,53 en 29,474 % H_2O), bij een derde gegenereerd watergehalte werd een collectie-efficiëntie van 98,4% bekomen.

In het eerste rekenvoorbeeld (Tabel 18) bedraagt het gemeten watergehalte 15,6% absoluut. Uit de juistheidstesten volgt een collectie-efficiëntie van 98,4% bij een H_2O -gehalte van 10,33% (= dichtst bij de meetwaarde gelegen). Indien wel voor deze efficiëntie gecorrigeerd zou worden, dan bedraagt het watergehalte van de gasstroom $15,6/0,984 = 15,9\%$ H_2O absoluut. Het verschil tussen de gecorrigeerde meetwaarde en de meetwaarde ($15,9 - 15,6 = 0,3\%$ H_2O absoluut) is de bias die gemaakt wordt indien geen rekening gehouden wordt met de (beperkte) efficiëntie. Deze bias wordt vervolgens bij de uitgebreide meetonzekerheid (2s) bijgeteld. In dit voorbeeld wordt de totale uitgebreide meetonzekerheid dan $1,0 + 0,3 = 1,3\%$ H_2O absoluut of 8,1% relatief.

In Tabel 18, Tabel 19 en Tabel 20 werd de meetonzekerheid op het watergehalte uitgewerkt voor verschillende gevallen (bij resp. 15,6, 0,53 en 1,0% H₂O in gasstroom). De primaire data voor deze bemonsteringen zijn:

Rekenvoorbeeld 1 (zie Tabel 18)	
m _{con} finaal (impinger voor condensatie)	145,74 g
m _{con} initieel (impinger voor condensatie)	131,46 g
m _{ad} finaal (impinger met silicagel)	230,94 g
m _{ad} initieel (impinger met silicagel)	228,28 g
m (totale hoeveelheid water bemonsterd met condensatie- en adsorptietrap)	16,94 g
V _m	125,5 l
T _m	295,4 K
P _m	995,5 mbar
V_{m,std} (aangezogen volume bij standaardcondities)	114,0 NI
h (kg/Nm³)	0,149
% H₂O	15,6

Rekenvoorbeeld 2 (zie Tabel 19)	
$m_{\text{con}}^{\text{finaal}}$ (impinger voor condensatie)	231,18 g
$m_{\text{con}}^{\text{initieel}}$ (impinger voor condensatie)	230,71 g
$m_{\text{ad}}^{\text{finaal}}$ (impinger met silicagel)	131,46 g
$m_{\text{ad}}^{\text{initieel}}$ (impinger met silicagel)	131,46 g
m (totale hoeveelheid water bemonsterd met condensatie- en adsorptietrap)	0,47 g
V_m	123,5 l
T_m	295,1 K
P_m	1001 mbar
$V_{m,\text{std}}$ (aangezogen volume bij standaardcondities)	112,9 NI
h (kg/Nm³)	0,0042
% H₂O	0,515
Rekenvoorbeeld 3 (zie Tabel 20)	
$m_{\text{con}}^{\text{finaal}}$ (impinger voor condensatie)	232,07 g
$m_{\text{con}}^{\text{initieel}}$ (impinger voor condensatie)	231,18 g
$m_{\text{ad}}^{\text{finaal}}$ (impinger met silicagel)	131,49 g
$m_{\text{ad}}^{\text{initieel}}$ (impinger met silicagel)	131,46 g
m (totale hoeveelheid water bemonsterd met condensatie- en adsorptietrap)	0,92 g
V_m	124,0 l
T_m	295,4 K
P_m	999 mbar
$V_{m,\text{std}}$ (aangezogen volume bij standaardcondities)	113,0 NI
h (kg/Nm³)	0,0081
% H₂O	1,002

Tabel 18: Onzekerheidsberekening methode condensatie/adsorptie op silicagel (voorbeeld 1: 15,6% water)

Performantie-karakteristiek	Standaard-onzekerheid	Waarde van de standaard-onzekerheid	Relatieve standaard-onzekerheid
Weging van de verzamelde hoeveelheid water	$u(m_{con})$ $u(m_{ad})$	$u^2(m_{con}) =$ $u^2(m_{ad}) = 2 \times u(\text{weging})^2$ $u(\text{weging}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03g$ $u(m) =$ $\sqrt{4 \times u(\text{weging})^2} = 0,058g$	$\frac{0,058g}{16,94g} = 0,0034 (0,34\%)$
Aangezogen volume	$u(V_{m,std})$	3,6 Nl	$\frac{u(V_{m,std})}{V_{m,std}} = \sqrt{\left(\frac{\% \text{ kal.tolerantie}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie barometer}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (\% \text{ fout Bellprover})^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie lek}}{\sqrt{3}}\right)^2}$ = 0,032 (3,2%)
h	$u(h)$	0,0047 kg/Nm ³	$\frac{0,0047}{0,149} = 0,032 (3,2\%)$
% H ₂ O	$U(\% H_2O)$	0,50 % H ₂ O	$\frac{0,50}{15,6} = 0,032 (3,2\%)$
Uitgebreide meetonzekerheid (2s) zonder fout ten gevolge van collectie-efficiëntie		1,01 % H₂O	0,065 (6,5%)
Collectie-efficiëntie			Uit juistheidstesten: 98,4% bij 10,331 % H ₂ O
Uitgebreide meetonzekerheid met fout ten gevolge van collectie-efficiëntie		1,3 % H₂O	0,081 (8,1%)

Tabel 19: Onzekerheidsberekening methode condensatie/adsorptie op silicagel (voorbeeld 2: 0,515% water)

Performantie-karakteristiek	Standaard-onzekerheid	Waarde van de standaard-onzekerheid	Relatieve standaard-onzekerheid
Weging van de verzamelde hoeveelheid water	$u(m_{con})$ $u(m_{ad})$	$u^2(m_{con}) =$ $u^2(m_{ad}) = 2 \times u(\text{weging})^2$ $u(\text{weging}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03\text{g}$ $u(m) =$ $\sqrt{4 \times u(\text{weging})^2} = 0,058\text{g}$	$\frac{0,058\text{g}}{0,47\text{g}} = 0,123$ (12,3%)
Aangezogen volume	$u(V_{m,std})$	3,6 NI	$\frac{u(V_{m,std})}{V_{m,std}} = \sqrt{\left(\frac{\% \text{kal.tolerantie}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\% \text{tolerantie barometer}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (\% \text{fout Bellprover})^2 + \left(\frac{\% \text{tolerantie lek}}{\sqrt{3}}\right)^2}$ = 0,032 (3,2%)
h	$u(h)$	0,00053 kg/Nm ³	$\frac{0,00053}{0,0042} = 0,127$ (12,7%)
%H ₂ O	$u(\%H_2O)$	0,065% H ₂ O	$\frac{0,065}{0,515} = 0,127$ (12,7%)
Uitgebreide meetonzekerheid (2s) zonder fout ten gevolge van collectie-efficiëntie		0,131% H₂O	0,25 (25%)
Collectie-efficiëntie			<u>Uit juistheidstesten:</u> 99,6% bij 0,530 %H ₂ O
Uitgebreide meetonzekerheid met fout ten gevolge van collectie-efficiëntie		0,133% H₂O	0,26 (26%)

Tabel 20: Onzekerheidsberekening methode condensatie/adsorptie op silicagel (voorbeeld 3: 1,002% water)

Performantie-karakteristiek	Standaard-onzekerheid	Waarde van de standaard-onzekerheid	Relatieve standaard-onzekerheid
Weging van de verzamelde hoeveelheid water	$u(m_{con})$ $u(m_{ad})$	$u^2(m_{con}) =$ $u^2(m_{ad}) = 2 \times u(\text{weging})^2$ $u(\text{weging}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03\text{g}$ $u(m) =$ $\sqrt{4 \times u(\text{weging})^2} = 0,058\text{g}$	$\frac{0,058\text{g}}{0,92\text{g}} = 0,063 (6,3\%)$
Aangezogen volume	$u(V_{m,std})$	3,6 Nl	$\frac{u(V_{m,std})}{V_{m,std}} = \sqrt{\left(\frac{\% \text{ kal.tolerantie}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie barometer}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (\% \text{ fout Bellprover})^2 + \left(\frac{\% \text{ tolerantie lek}}{\sqrt{3}}\right)^2}$ = 0,032 (3,2%)
h	$u(h)$	0,00057 kg/Nm ³	$\frac{0,00057}{0,0081} = 0,070 (7,0\%)$
% H ₂ O	$u(\% \text{H}_2\text{O})$	0,070 % H ₂ O	$\frac{0,070}{1,00} = 0,070 (7,0\%)$
Uitgebreide meetonzekerheid (2s) zonder fout ten gevolge van collectie-efficiëntie		0,141 % H₂O	0,14 (14%)
Collectie-efficiëntie			Uit juistheidstesten: 99,6% bij 0,530 %H ₂ O
Uitgebreide meetonzekerheid met fout ten gevolge van collectie-efficiëntie		0,145% H₂O	0,15 (15 %)

Tabel 21: Overzicht meetonzekerheid condensatie/adsorptiemethode via foutenpropagatie (drie gevallen)

% H ₂ O absoluut in gasstroom (meetwaarde)	Meetonzekerheid U (%) * Fout ten gevolge van collectie-efficiëntie inbegrepen
15,6	8,1
0,515	26
1,00	15

*op 95% betrouwbaarheidsniveau

Bij watergehalten van 1,0 en 15,6% wordt voldaan aan het 20%-criterium van de norm. Bij een watergehalte van 0,513% dat echter buiten het toepassingsgebied van de norm van 4 tot 40% water valt is de meetonzekerheid wel groter dan 20%.

In het compendium voor monsterneming en analyse in uitvoering van het afvalstoffendecreet en het bodemsaneringsdecreet (CMA) wordt een tweede vereenvoudigde berekeningsmethode voor meetonzekerheid uitgewerkt: de meetonzekerheid wordt berekend vanuit de gegevens voor juistheid en precisie. Algemeen kan gesteld worden dat de meetonzekerheid U op een analyseresultaat een toevallig en een systematisch gedeelte omvat. Een toevallige afwijking is een afwijking die ad random, met andere woorden toevallig, tot stand komt. Een systematische afwijking is een afwijking die geïntroduceerd wordt als gevolg van een steeds terugkerend fenomeen (bijvoorbeeld een extractie met onvoldoende rendement), waardoor steeds een te lage (of te hoge) meetwaarde bekomen wordt. Als kwantitatieve maat voor de toevallige afwijkingen (of tenminste een groot gedeelte ervan) kan de intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_R , of de variatiecoëfficiënt CV_R , genomen worden. In deze studie wordt gebruik gemaakt van de gegevens van de herhaalbaarheidsstandaardafwijking (zie §3.2). Om een idee te hebben over de aard en de grootte van de systematische fout wordt de bias b bepaald (zie §3.1).

Op basis van deze twee onzekerheidstermen bekomt men volgende formule, in de meest algemene vorm, voor de berekening van de meetonzekerheid. Voor de meeste milieu- en aanverwante analyses geeft de formule een in praktijk haalbare en realistische benadering van de meetonzekerheid voor meetwaarden in het kritisch gedeelte (nabij toetsingswaarde) van het werkgebied:

$$U = |b| + 2CV_{tot}$$

$$CV_{tot} = \sqrt{(CV_R)^2 + \sum(CV_{sup,i})^2}$$

U gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k = 2$), in %

b bias, in %

CV_{tot} totale variatiecoëfficiënt, in %

CV_R intra-reproduceerbaarheidsvariatiëcoëfficiënt, in %

$CV_{sup,i}$ variatiecoëfficiënt van supplementaire onzekerheidsfactoren, in %

Hier worden geen supplementaire onzekerheidsfactoren ($CV_{sup,i}$) in rekening gebracht.

Voor de condensatie/adsorptiemethode kunnen uit de gegevens van juistheid en precisie volgende meetonzekerheden berekend worden:

Tabel 22: Meetonzekerheid condensatie/adsorptiemethode berekend vanuit validatiegegevens juistheid en precisie

% H₂O gegenereerde gasstroom	% bias	Precisie (%)	Meetonzekerheid U (%) *
0,531	-0,45	1,9	4,3
10,331	-1,6	0,74	3,1
29,474	-0,23	0,30	0,83

*op 95% betrouwbaarheidsniveau

De meetonzekerheid die volgens de tweede methode berekend wordt, ligt lager dan de meetonzekerheid volgens de GUM-benadering (foutenpropagatie). Via deze benadering liggen alle meetonzekerheden binnen het 20%-criterium van de norm, ook bij het laagst geteste watergehalte. Deze benadering omvat de onzekerheden als gevolg van de reële bemonstering en weging in het veld echter niet.

7.2 Dauwpuntsmonitor

Voor de dauwpuntsmonitor wordt de meetonzekerheid hier berekend uit de beschikbare gegevens van juistheid en precisie (zie Tabel 23).

Tabel 23: Meetonzekerheid dauwpuntsmonitor

% H₂O gegenereerde gasstroom	% bias	Precisie (%)	Meetonzekerheid U (%) *
0,531	4,1	1,8	7,7
10,331	0,73	0,53	1,8
29,474	2,5	1,2	4,9

*op 95% betrouwbaarheidsniveau

De meetonzekerheid van de dauwpuntsmonitor bij de ingestelde temperatuur ligt overal beneden de 20%.

8 REFERENTIES

EN 14790

Stationary source emissions-Determination of the water vapour in ducts
November 2005

Compendium lucht emissiemetingen: bepaling van water in een gasstroom
url: http://www.emis.vito.be/EMIS/Media/Lucht_comp_emissie_h2o.pdf

Optica Dew Point Monitor
Operator's Manual

Compendium voor monsterneming en analyse (CMA) in uitvoering van het
afvalstoffendecreet en het bodemsaneringsdecreet.
url: http://www.vito.be/milieu/pdf/cma_2006/6A.PDF

ISO GUM / NBN X40-001 (1995)
Guide to the expression of uncertainty in measurement

Handbook of Chemistry and Physics (CRC)
56th edition
1975-1976

BIJLAGE I:

Validatiegegevens

Tabel I: Generatiegegevens voorbereidende testen 2/02/06 (bemonsteringsmethode met silicagel)

Methode	Aanzuigdebiet	Duur bemonstering (minuten)	MFC H ₂ O		MFC N ₂	watergehalte	
			% instelling	g/min	Nl/min	% absoluut	kg/Nm ³
100 g silicagel, zonder lege WF, zonder ijsbad	5 l/min	30	90	15,05	99,13	15,884	0,1518
100 g silicagel, zonder lege WF, zonder ijsbad	2 l/min	30	90	15,05	99,13	15,884	0,1518
100 g silicagel, met lege WF, zonder ijsbad	3 l/min	30	90	15,05	99,13	15,884	0,1518
100 g silicagel, met lege WF, zonder ijsbad	3 l/min	30	90	15,05	99,13	15,884	0,1518
100 g silicagel, met lege WF, zonder ijsbad	3 l/min	30	98	16,41	29,64	40,780	0,5536
100 g silicagel, met lege WF, zonder ijsbad	2 l/min	30	94	15,74	29,64	39,777	0,5310
100 g silicagel, met lege WF, met ijsbad	3 l/min	30	98	16,41	29,64	40,780	0,5536
50 g silicagel, met lege WF, met ijsbad	4 l/min	30	100	16,74	29,64	41,261	0,5648

Tabel II: Generatiegegevens validatietesten juistheid + herhaalbaarheid

Datum validatietest	Start bemonstering	Stop bemonstering	MFC H ₂ O		MFC N ₂	watergehalte
			% instelling	g/min	Nl/min	kg/Nm ³
0,00 % H₂O						
08/03/06	08h50	09h20	0	0,00	198,26	0,0000
	08h50	09h20	0	0,00	198,26	0,0000
	09h25	09h55	0	0,00	198,26	0,0000
	09h25	09h55	0	0,00	198,26	0,0000
	10h00	10h30	0	0,00	198,26	0,0000
	10h00	10h30	0	0,00	198,26	0,0000
0,53% H₂O						
08/03/06	11h00	11h30	5	0,85	198,26	0,0043
	11h00	11h30	5	0,85	198,26	0,0043
	11h42	12h12	5	0,85	198,26	0,0043
	11h42	12h12	5	0,85	198,26	0,0043
	12h15	12h45	5	0,85	198,26	0,0043
	12h15	12h45	5	0,85	198,26	0,0043
10,331 % H₂O						
09/03/06	08h47	09h17	55	9,23	99,64	0,0926
	08h47	09h17	55	9,23	99,64	0,0926
	09h25	09h55	55	9,23	99,64	0,0926
	09h25	09h55	55	9,23	99,64	0,0926
	10h00	10h30	55	9,23	99,64	0,0926
	10h00	10h30	55	9,23	99,64	0,0926
29,474 % H₂O						
09/03/06	13h10	13h40	100	16,74	49,82	0,3360
	13h10	13h40	100	16,74	49,82	0,3360
	13h45	14h15	100	16,74	49,82	0,3360
	13h45	14h15	100	16,74	49,82	0,3360
	14h20	14h50	100	16,74	49,82	0,3360
	14h20	14h50	100	16,74	49,82	0,3360

Tabel III: Generatiegegevens overige gegeneerde H₂O-gehaltenes

Datum validatietest	Start bemonstering	Stop bemonstering	MFC H ₂ O		MFC N ₂	watergehalte
			% instelling	g/min	Nl/min	kg/Nm ³
1,025 % H₂O						
08/03/06	13h20	13h50	10	1,65	198,26	0,0083
08/03/06	13h20	13h50	10	1,65	198,26	0,0083
4,989 % H₂O						
08/03/06	14h20	14h50	50	8,37	198,26	0,0422
08/03/06	14h20	14h50	50	8,37	198,26	0,0422
15,842 % H₂O						
09/03/06	11h00	11h30	45	7,54	49,82	0,1513
09/03/06	11h00	11h30	45	7,54	49,82	0,1513
20,058 % H₂O						
09/03/06	12h05	12h35	60	10,05	49,82	0,2017
09/03/06	12h05	12h35	60	10,05	49,82	0,2017
39,704 % H₂O						
09/03/06	15h10	15h40	100	16,83	31,79	0,5294
09/03/06	15h10	15h40	100	16,83	31,79	0,5294
0,531 % H₂O						
10/03/06	09h30	10h00	5	0,85	198,03	0,0043
10/03/06	09h30	10h00	5	0,85	198,03	0,0043
1,044 % H₂O						
10/03/06	10h30	11h00	10	1,68	198,03	0,0085
10/03/06	10h30	11h00	10	1,68	198,03	0,0085

Tabel IV: Bemonsteringsgegevens voorbereidende testen 2/02/06 (bemonsteringsmethode met silicagel)

Aangezogen volume (l)	Temperatuur gasteller (°C)	Druk gasteller (mbar)	Volume (Nldr)	g H₂O in lege wasfles	g H₂O op silicagel
150	19,2	1020,5	141,2	-	10,3
63	20,4	1020,5	59,1	-	8,28
90	20,3	1020,5	84,4	6,37	6,13
90	20,5	1020,5	84,3	6,86	5,57
90	20,7	1020,5	84,3	15,52	17,1
60	20,5	1020,5	56,2	16,35	11,5
90	19,3	1020,0	84,6	43,48	3,08
120	19,1	1019,0	112,8	57,96	5,32

Tabel V: Bemonsteringsgegevens validatietesten juistheid + herhaalbaarheid (bemonsteringsmethode met silicagel)

Aangezogen volume (l)	Temperatuur gasteller (°C)	Druk gasteller (mbar)	Volume (Nldr)	g H ₂ O in lege wasfles	g H ₂ O op silicagel
0% H₂O					
120,4	20,6	1002,8	110,8	0,00	0,00
119,0	19,6	1002,8	109,9	0,00	0,01
119,0	21,5	1002,5	109,2	0,00	0,00
121,0	22,4	1002,5	110,7	0,00	0,00
118,5	22,2	1001,9	108,4	0,00	0,01
121,2	23,0	1001,9	110,6	0,00	0,02
0,53% H₂O					
123,5	22,1	1001,0	112,9	0,00	0,47
121,2	21,9	1001,0	110,9	0,00	0,48
118,5	22,2	1000,4	108,2	0,00	0,47
121,4	22,4	1000,4	110,8	0,00	0,48
123,5	22,3	1000,0	112,7	0,00	0,47
121,4	22,8	1000,0	110,6	0,01	0,46
10,331 % H₂O					
122,5	20,6	994,0	111,8	8,06	2,18
120,8	21,3	994,0	110,0	7,80	2,08
125,0	22,2	994,5	113,5	7,98	2,38
120,8	22,3	994,5	109,6	7,69	2,22
125,5	22,3	994,8	113,9	8,25	2,21
121,0	22,8	994,8	109,7	7,94	2,05
29,474 % H₂O					
125,0	22,8	996,7	113,5	34,11	4,14
120,2	22,4	996,7	109,3	32,71	3,79
127,0	22,9	996,7	115,3	34,43	4,33
120,2	23,2	996,7	109,0	32,17	4,20
115,0	23,2	996,7	104,3	30,72	4,21
120,2	23,5	996,7	108,9	32,42	3,91

Tabel VI: Bemonsteringsgegevens overige gegenereerde H₂O-gehaltenes (bemonsteringsmethode met silicagel)

Aangezogen volume (l)	Temperatuur gasteller (°C)	Druk gasteller (mbar)	Volume (Nldr)	g H₂O in lege wasfles	g H₂O op silicagel
1,025 % H₂O					
124,0	22,4	999,0	113,0	0,03	0,89
121,4	22,1	999,0	110,8	0,02	0,90
4,989 % H₂O					
124,5	22,4	997,7	113,3	3,10	1,51
121,4	22,0	997,7	110,6	3,00	1,55
15,842 % H₂O					
125,5	22,4	995,5	114,0	14,28	2,66
121,2	22,2	995,5	110,1	13,90	2,43
20,058 % H₂O					
119,0	22,8	996,1	108,0	18,96	2,81
120,2	22,3	996,1	109,3	18,79	2,92
39,704 % H₂O					
120,0	23,3	996,7	108,8	51,28	5,45
120,2	23,1	996,7	109,0	52,33	5,23
0,531 % H₂O					
122,5	20,9	997,5	112,0	0,00	0,48
120,5	20,6	997,5	110,3	0,00	0,48
1,044 % H₂O					
121,5	21,6	997,8	110,9	0,02	0,90
120,5	21,2	997,8	110,1	0,04	0,89

Tabel VII: Juistheid en precisie dauwpuntsmonitor

Dauwpunt gegenereerd	Watergehalte gegenereerd	Instelling temperatuur dauwpuntsmonitor	Gemeten dauwpunt monitor (°C)		
			Tijdens natchemische bemonstering 1	Tijdens natchemische bemonstering 3	Tijdens natchemische bemonstering 5
perslucht	≈0%	50°C	-24,5/-24,1/-23,9/-23,8	-23,3/-23,3/-23,3/-23,3	-23,6/-23,3/-23,3/-23,3
		Gem	-24,1	-23,3	-23,4
		Stdev	0,3	0,0	0,1
		CV(%)	-1,3	0,0	-0,6
		%bias	-	-	-
-1,9°C	0,53%	50°C	-2,2/-2,4/-3,0/-3,7	-2,3/-0,5/-1,9/-2,8	-3,1/-2,1/-2,9/-2,5
		Gem	-2,8	-1,9	-2,7
		Stdev	0,7	1,0	0,4
		CV(%)	-24	-53	-17
		%bias	49	-1,3	40
7,3°C	1,03%	50°C	6,5/5,6/4,0/5,0		
		Gem	5,3		
		Stdev	1,1		
		CV(%)	20		
		%bias	-28		
32,8°C	4,99%	50°C	32,3/32,5/32,3/32,7		
		Gem	32,5		
		Stdev	0,2		
		CV(%)	0,59		
		%bias	-1,1		

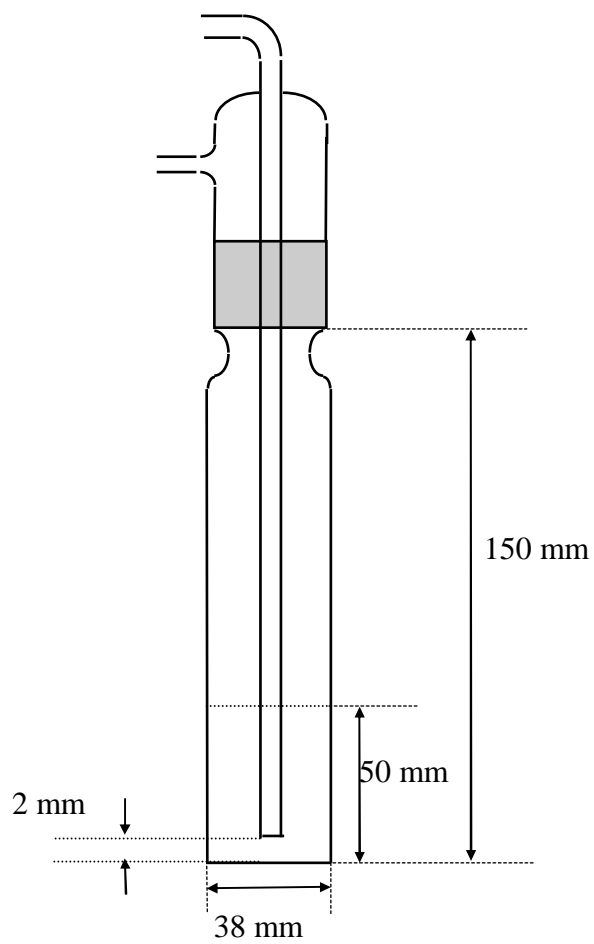
Tabel VII: Juistheid en precisie dauwpuntsmonitor (vervolg)

Dauwpunt gegenereerd	Watergehalte gegenereerd	Instelling temperatuur dauwpuntsmonitor	Gemeten dauwpunt monitor (°C)		
			Tijdens natchemische bemonstering 1	Tijdens natchemische bemonstering 3	Tijdens natchemische bemonstering 5
46,4°C	10,33%	80°C	46,5/46,5/46,6/46,4	46,3/46,5/46,4/46,5	46,7/46,6/46,5/46,5
		Gem	46,5	46,4	46,6
		Stdev	0,1	0,1	0,1
		CV(%)	0,18	0,21	0,21
		%bias	0,22	0,05	0,38
55,1	15,84%	80°C	55,2/55,3/56,2/55,3		
		Gem	55,5		
		Stdev	0,5		
		CV(%)	0,85		
		%bias	0,73		
60,1	20,06%	80°C	60,6/60,8/60,3/60,8		
		Gem	60,6		
		Stdev	0,2		
		CV(%)	0,39		
		%bias	0,87		
68,7	29,47%	80°C	69,6/69,4/68,6/69,1	69,0/69,1/69,4/69,3	69,5/69,5/69,2/69,0
		Gem	69,2	69,2	69,3
		Stdev	0,4	0,2	0,2
		CV(%)	0,63	0,26	0,35
		%bias	0,69	0,73	0,87

Tabel VII: Juistheid en precisie dauwpuntsmonitor (vervolg)

Dauwpunt gegenereerd	Watergehalte gegenereerd	Instelling temperatuur dauwpuntsmonitor	Gemeten dauwpunt monitor (°C)
75,6°C	39,70%	80°C	75,4/75,4/75,4/75,4/75,5/75,3/75,5/75,5/75,4/75,3/75,5/75,5/75,4/75,4/75,4/ 75,4/75,5/75,4/75,4/75,4/75,4
		Gem	75,4
		Stdev	0,06
		CV(%)	0,08
		%bias	-0,24
-1,9°C	0,53%	30°C	-1,4/-1,4/-1,5/-1,4/-1,4/-1,3/-1,4/-1,5/-1,6/-1,5/-1,6/-1,5/-1,5/-1,6/-0,5/-1,0/- 1,3/-1,5/-1,4/-1,5/-1,6
		Gem	-1,4
		Stdev	0,25
		CV(%)	-18
		%bias	-26
7,6°C	1,044%	30°C	7,5/7,5/7,6/7,4/7,2/7,3/7,4/7,4/7,6/7,8/7,4/7,5/7,3/7,4/7,4/7,3/7,5/7,5/7,4/7,5/ 7,7
		Gem	7,5
		Stdev	0,14
		CV(%)	1,9
		%bias	-1,9

BIJLAGE II:
Afmetingen impingers



BIJLAGE III:
Tabel: dampdruk van water beneden 100°C

VAPOR PRESSURE OF WATER BELOW 100°C
 Pressure of aqueous vapor over water in mm of Hg for temperatures from
 -15.8 to 100°C. Values for fractional degrees between 50 and 89 were
 obtained by interpolation.

Temp. °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	Temp. °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
-15	1.436	1.414	1.390	1.368	1.345	42	61.50	62.14	62.80	63.46	64.12
-14	1.560	1.534	1.511	1.485	1.460	43	64.80	65.48	66.16	66.86	67.56
-13	1.691	1.665	1.637	1.611	1.585	44	68.26	68.97	69.69	70.41	71.14
-12	1.834	1.804	1.776	1.748	1.720	45	71.88	72.62	73.36	74.12	74.88
-11	1.987	1.955	1.924	1.893	1.863	46	75.65	76.43	77.21	78.00	78.80
-10	2.149	2.116	2.084	2.050	2.018	47	79.60	80.41	81.23	82.05	82.87
-9	2.326	2.289	2.254	2.219	2.184	48	83.71	84.56	85.42	86.28	87.14
-8	2.514	2.475	2.437	2.399	2.362	49	88.02	88.90	89.79	90.69	91.59
-7	2.715	2.674	2.633	2.593	2.553	50	92.51	93.5	94.4	95.3	96.3
-6	2.931	2.887	2.843	2.800	2.757	51	97.20	98.2	99.1	100.1	101.1
-5	3.163	3.115	3.069	3.022	2.976	52	102.09	103.1	104.1	105.1	106.2
-4	3.410	3.359	3.309	3.259	3.211	53	107.20	108.2	109.3	110.4	111.4
-3	3.673	3.620	3.567	3.514	3.461	54	112.51	113.6	114.7	115.8	116.9
-2	3.956	3.898	3.841	3.785	3.730	55	118.04	119.1	120.3	121.5	122.6
-1	4.258	4.196	4.135	4.075	4.016	56	123.80	125.0	126.2	127.4	128.6
0	4.579	4.513	4.448	4.385	4.320	57	129.82	131.0	132.3	133.5	134.7
0	4.579	4.647	4.715	4.785	4.855	58	136.08	137.3	138.5	139.9	141.2
1	4.926	4.998	5.070	5.144	5.219	59	142.60	143.9	145.2	146.6	148.0
2	5.294	5.370	5.447	5.525	5.605	60	149.38	150.7	152.1	153.5	155.0
3	5.685	5.766	5.848	5.931	6.015	61	156.43	157.8	159.3	160.8	162.3
4	6.101	6.187	6.274	6.363	6.453	62	163.77	165.2	166.8	168.3	169.8
5	6.543	6.635	6.728	6.822	6.917	63	171.38	172.9	174.5	176.1	177.7
6	7.013	7.111	7.209	7.309	7.411	64	179.31	180.9	182.5	184.2	185.8
7	7.513	7.617	7.722	7.828	7.936	65	187.54	189.2	190.9	192.6	194.3
8	8.045	8.155	8.267	8.380	8.494	66	196.09	197.8	199.5	201.3	203.1
9	8.609	8.727	8.845	8.965	9.086	67	204.96	206.8	208.6	210.5	212.3
10	9.209	9.333	9.458	9.585	9.714	68	214.17	216.0	218.0	219.9	221.8
11	9.844	9.976	10.109	10.244	10.380	69	223.73	225.7	227.7	229.7	231.7
12	10.518	10.658	10.799	10.941	11.085	70	233.7	235.7	237.7	239.7	241.8
13	11.231	11.379	11.528	11.680	11.833	71	243.9	246.0	248.2	250.3	252.4
14	11.987	12.144	12.302	12.462	12.624	72	254.6	256.8	259.0	261.2	263.4
15	12.788	12.953	13.121	13.290	13.461	73	265.7	268.0	270.2	272.6	274.8
16	13.634	13.809	13.987	14.166	14.347	74	277.2	279.4	281.8	284.2	286.6
17	14.530	14.715	14.903	15.092	15.284	75	289.1	291.5	294.0	296.4	298.8
18	15.477	15.673	15.871	16.071	16.272	76	301.4	303.8	306.4	308.9	311.4
19	16.477	16.685	16.894	17.105	17.319	77	314.1	316.6	319.2	322.0	324.6
20	17.535	17.753	17.974	18.197	18.422	78	327.3	330.0	332.8	335.6	338.2
21	18.650	18.880	19.113	19.349	19.587	79	341.0	343.8	346.6	349.4	352.2
22	19.827	20.070	20.316	20.565	20.815	80	355.1	358.0	361.0	363.8	366.8
23	21.068	21.324	21.583	21.845	22.110	81	369.7	372.6	375.6	378.8	381.8
24	22.377	22.648	22.922	23.198	23.476	82	384.9	388.0	391.2	394.4	397.4
25	23.756	24.039	24.326	24.617	24.912	83	400.6	403.8	407.0	410.2	413.6
26	25.209	25.509	25.812	26.117	26.426	84	416.8	420.2	423.6	426.8	430.2
27	26.739	27.055	27.374	27.696	28.021	85	433.6	437.0	440.4	444.0	447.5
28	28.349	28.680	29.015	29.354	29.697	86	450.9	454.4	458.0	461.6	465.2
29	30.043	30.392	30.745	31.102	31.461	87	468.7	472.4	476.0	479.8	483.4
30	31.824	32.191	32.561	32.934	33.312	88	487.1	491.0	494.7	498.5	502.2
31	33.695	34.082	34.471	34.864	35.261	89	506.1	510.0	513.9	517.8	521.8
32	35.663	36.068	36.477	36.891	37.308	90	525.76	529.77	533.80	537.86	541.95
33	37.729	38.155	38.584	39.018	39.457	91	546.05	550.18	554.35	558.53	562.75
34	39.898	40.344	40.796	41.251	41.710	92	566.99	571.26	575.55	579.87	584.22
35	42.175	42.644	43.117	43.595	44.078	93	588.60	593.00	597.43	601.89	606.38
36	44.563	45.054	45.549	46.050	46.556	94	610.90	615.44	620.01	624.61	629.24
37	47.067	47.582	48.102	48.627	49.157	95	633.90	638.59	643.30	648.05	652.82
38	49.692	50.231	50.774	51.323	51.879	96	657.62	662.45	667.31	672.20	677.12
39	52.442	53.009	53.580	54.156	54.737	97	682.07	687.04	692.05	697.10	702.17
40	55.324	55.91	56.51	57.11	57.72	98	707.27	712.40	717.56	722.75	727.98
41	58.34	58.96	59.58	60.22	60.86	99	733.24	738.53	743.85	749.20	754.58
						100	760.00	765.45	770.93	776.44	782.00
						101	787.57	793.18	798.82	804.50	810.21