

Validatie meetmethode formaldehyde

Swaans W., Lenaers G., Otten G., Baeyens B., Brabers R., Aerts W., Vanermen G., Vanhoof C., Poelmans E., Cluyts A., Schroeven M.

Studie uitgevoerd in opdracht van: Departement Omgeving
2022/HEALTH/R/2715
Mei 2022



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

In dit verslag zijn de resultaten weergegeven van een vergelijkend onderzoek naar verschillende methoden voor de bemonstering en analyse van formaldehyde in emissies.

De oorspronkelijke aanleiding van het onderzoek waren indicaties voor verschillen in meetresultaten tussen de huidige in Vlaanderen verplicht toe te passen compendiummeetmethode LUC/III/004 waarbij een monsterneming in water gevolgd door een fotometrische analyse wordt toegepast en de VDI 3862 Blatt 2 waarbij een bemonstering in een zure 2,4 dinitrofenylhydrazine in acetonitrile oplossing plaatsvindt, gevolgd door een HPLC analyse. Deze laatste methode wordt in een aantal 'concurrerende' Europese landen zoals Duitsland toegepast en zou mogelijk lagere resultaten opleveren waardoor de Vlaamse industrie mogelijk benadeeld wordt.

In de loop van het onderzoek is een CEN-werkgroep (CEN/TC 264/WG40) opgestart voor de ontwikkeling van een Europese technische specificatie (TS) voor formaldehyde. In de draftversie van de technische specificatie (2019) wordt een bemonstering in water toegepast en zijn 4 analysemethoden toegelaten waaronder 3 fotometrische methoden en één HPLC-methode. Één van de analysemethoden is de fotometrische pararosanilinemethode die ook in LUC/III/004 wordt voorgeschreven. De DNPH-methode vanuit de technische specificatie schrijft voor dat 2,4-DNPH reagens na de bemonstering in water wordt toegevoegd, in tegenstelling tot de DNPH-methode volgens VDI 3862 Blatt 2 waarbij de bemonstering rechtstreeks in dit reagens gebeurt. Door deze technische specificatie in ontwikkeling werd de focus van het onderzoek verschoven. De methode volgens VDI 3862 Blatt 2 werd slechts in beperkte mate in het onderzoek meegenomen.

In 2021 werd de technische specificatie gefinaliseerd als CEN/TS 17638. Aangezien het onderzoek over verschillende jaren liep, wordt in voorliggend rapport zowel van de 'draft TS CEN/TC 264/WG40' gesproken als van CEN/TS 17638.

Het onderzoek bestond uit volgende fasen:

- Beperkt literatuuronderzoek naar bestaande normen van formaldehyde waarbij de nadruk ligt op verschillen in de monsternemingsopstelling of -strategie, toepassingsgebied en meetbereik, mogelijke interferenten en de analyseprocedure (al dan niet extractie, zuivering, ...)
- Validatietesten onder gecontroleerde laboratoriumomstandigheden
- Veldvalidatie

In een eerste reeks testen werd de juistheid/herhaalbaarheid van de huidige compendiummethode LUC/III/004 vergeleken met de herhaalbaarheid van de DNPH-methode vanuit de (draft)TS en dit in een droge en natte gasstroom. Na een bemonstering in water werden de stalen opgesplitst voor resp. fotometrische analyse (LUC/III/004) en UPLC-analyse (DNPH-methode vanuit (draft)TS). Bij de CEN (draft)TS methode werd onmiddellijk na de bemonstering in water 2,4 DNPH reagens in acetonitrile toegevoegd voor omzetting van het formaldehyde naar een formaldehyde-hydrazonderivaat. Dit derivaat werd vervolgens geanalyseerd. Voor deze testen werd een gasstroom met een formaldehydeconcentratie rond de EGW (20 mg/Nm³dr) aangemaakt met de generatie-infrastructuur van het referentielaboratorium. Voor beide methoden worden formaldehyde-terugvindingen ten opzichte van de gegenereerde concentratie rond 100% bekomen.

Er is geen significant verschil tussen de juistheid van de meetmethoden in een natte ten opzichte van een droge gasstroom. De herhaalbaarheid van beide methoden is goed. De relatieve standaardafwijking, zijnde een maat voor de spreiding op de resultaten, bedraagt maximum 4%. De

spreiding op de resultaten is iets groter bij bemonstering van formaldehyde in een natte ten opzichte van een droge gasstroom.

Bij de UPLC analysemethode werden twee werkwijzen voor kalibratie vergeleken:

- Kalibratie vanuit een gestelde 37% formaldehyde-oplossing ('KAL 1')
- Kalibratie vanuit een commercieel aangekochte formaldehyde-2,4-DNPH standaard ('KAL 2')

Beide kalibratiemethoden leverden vergelijkbare resultaten op.

Overzicht van de resultaten van de juistheid en de herhaalbaarheid van de methode LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de CEN/TS 17638

	% (terugvinding ± stdev) formaldehyde t.o.v. aanmaak %rsd		
Aangeboden gasstroom	LUC/III/004	CEN/TS KAL 1	CEN/TS KAL 2
Droge gasstroom ≈ 20 mg CH ₂ O/Nm ³ dr	103 ± 1 1% rsd	98 ± 2 2% rsd	97 ± 2 2%rsd
Natte gasstroom (29,4% water) ≈ 20 mg CH ₂ O/Nm ³ dr	104 ± 2 2%rsd	100 ± 4 4%rsd	98 ± 4 4%rsd

Stdev: standaardafwijking

%rsd: % relatieve standaardafwijking (= stdev/gem*100%)

In een tweede reeks testen werd de juistheid en reproduceerbaarheid van beide methoden (LUC/III/004 met verlaging van het debiet naar 2 l/min overeenkomstig de (draft)TS en DNPH-methode vanuit (draft)TS) bij verschillende concentraties rond 0,1x EGW – EGW en 3x EGW bepaald en werd de methode VDI 3862 Blatt 2 (rechtstreekse bemonstering in 2,4-DNPH bemonsterd) bij 1 concentratie rond de EGW getest. Bij deze testen werd geen vocht aan de gasstroom toegevoegd. De monsternemingen per concentratie (2 x 4 parallelle monsternemingstreinen) werden telkens over twee dagen gespreid. De reproduceerbaarheid is voor alle methoden goed: de spreiding op het gemiddelde is praktisch altijd kleiner dan 3% behalve bij de monsternemingen met LUC/III/004 bij de laagste formaldehydeconcentratie (2 mg/Nm³). Daar bedraagt de spreiding 7% doordat de concentraties in de absorptie-oplossingen in de buurt van de analytische rapporteergrens van 0,3 mg/l liggen.

De verhoudingen tussen de gemeten en de gegenereerde formaldehydeconcentraties liggen voor de compendiummethode LUC/III/004, de DNPH-methode uit de (draft)TS en de DNPH-methode volgens de VDI 3862 Blatt 2 rond 100%.

Voor de bepaling van eventuele doorbraak werd de tweede en laatste wasfles bij een aantal monsternemingen afzonderlijk geanalyseerd. Bij LUC/III/004 en de DNPH-methode uit de (draft)TS wordt niet voldaan aan het criterium voor de absorptie-efficiëntie vanuit de TS (≥ 95% in de eerste WF). Rond 10% van de totale formaldehydeconcentratie wordt in de tweede wasfles gemeten. Bij de DNPH-methode uit VDI 3862 Blatt 2 is dit slechts maximum 2,8%.

Overzicht juistheid en reproduceerbaarheid van de methode LUC/III/004, DNPH-methode vanuit de CEN/TS 17638 en VDI 3862 Blatt 2

Formaldehyde Concentratie (mg CH ₂ O/Nm ³ dr)	% (terugvinding ± stdev) %rsd			Max. hoeveelheid in tweede WF (% van totale concentratie)		
	LUC/III/004	DNPH CEN/TS	DNPH VDI 3862 Blatt 2	LUC/III/004	DNPH CEN/TS	DNPH VDI 3862 Blatt 2
2,2 - 2,3	94 ± 6 (96 ± 5)* 7%rsd (6%rsd)*	103 ± 5 4%rsd		Conc WF2 < RG (0,3 mg/l) 7%	14%	
20,7 - 21,4 22,8**	100 ± 2 2%rsd	97 ± 1 1%rsd	99 ± 1 1%rsd	9,3%	9,7%	2,8%
58,8 – 57,9	101 ± 2 2%rsd	99 ± 2 2%rsd		10%	10%	

Stdev: standaardafwijking

%rsd: % relatieve standaardafwijking (= stdev/gem*100%)

*Indicatieve conc beneden de RG (<0,3 mg CH₂O/l) meegerekend

** aangeboden formaldehydeconcentratie bij de reproduceerbaarheidstesten voor de methode volgens DNPH VDI 3862 Blatt 2; deze testen vonden niet simultaan plaats met de reproduceerbaarheidstesten voor de andere twee methoden

Voor LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de (draft)TS werd de mogelijke interferentie van SO₂, NO₂, NH₃ en acetaldehyde nagegaan. Van iedere potentiële interferent werd in verschillende stappen 20 ppm aan de gasstroom met 20 mg formaldehyde/Nm³dr toegevoegd. SO₂ vertoont een sterke interferentie op de formaldehydemeting bij toepassing van de compendiummethode LUC/III/004 en de DNPH-methode volgens de CEN/TS 17638. Resp. maximum 7% en 63% van het gegenereerde formaldehyde werd met deze methoden teruggevonden. Er werd geen significante interferentie van 20 ppm NO₂, NH₃ of acetaldehyde op de formaldehydemeting met beide methoden vastgesteld.

Na de labovalidatietesten werden de verschillende bemonsteringsmethoden in de praktijk vergeleken bij een veldcampagne op twee meetlocaties. Hierbij was de betrachting om minstens 1 locatie te zoeken vanuit rubriek 19 (Hout) nl. houtvezelplaat, spaanderplaat, OSB van de indelingslijst van VLAREM II-Bijlage 1.

Op één meetlocatie werden de monsternemingen uitgevoerd op een schoorsteen met weinig vocht, op de tweede meetlocatie werd gemeten aan een natte schoorsteen met druppels. In het afgas van deze laatste meetlocatie is naast vocht (druppels) eveneens SO₂ aanwezig (max 8 ppm werd gemeten). Bedoeling van deze validatiecampagne was eveneens om het effect van het al dan niet isokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels te onderzoeken. De aanwezigheid van druppels in de gasstroom -naast te verwachten interferenten- zijn daarom belangrijke punten bij de keuze van de meetlocaties. De VDI 3862 Blatt 2 DNPH methode vereist nl. geen isokinetische bemonstering wat mogelijk tot een afwijkende meetwaarde kan leiden.

Volgende meetmethoden werden op 18/02/2020 vergeleken op de (relatief) droge schoorsteen:

- LUC/III/004: niet isokinetische bemonstering in water + spectrofotometrische analyse

- (Draft)TS: niet isokinetische bemonstering in water + derivatisering met DNPH + UPLC analyse (= DNPH-variant)
- VDI 3862 Blatt 2: niet isokinetische rechtstreekse monsterneming in DNPH + UPLC analyse

In totaal werden 3 achtereenvolgende bemonsteringen uitgevoerd. Voor de verschillende meetmethoden werd gebruik gemaakt van één gezamenlijke verwarmde aanzuigsonde met verwarmde filter op 120°C.

Volgende meetmethoden werden op 19/02/2020 vergeleken aan de natte schoorsteen:

- LUC/III/004: isokinetische bemonstering in water + spectrofotometrische analyse
- (Draft)TS: isokinetische bemonstering in water + derivatisering met DNPH + UPLC analyse (= DNPH-methode)

Aan de natte schoorsteen kon wegens technische problemen enkel één isokinetische bemonstering in water uitgevoerd worden en geen parallelle niet isokinetische bemonstering in DNPH-derivatiseringsoplossing volgens VDI 3862 Blatt 2 zoals initieel voorzien was. Er zijn geen resultaten van de methode VDI 3862 Blatt 2 voor deze locatie beschikbaar.

Bij beide meetlocaties werden zeer vergelijkbare resultaten met de methode LUC/III/004 en de (draft) TS bekomen. Bij de niet isokinetische bemonsteringen van het afgas van de droge(re) schoorsteen is er maximaal 3,7% verschil van de draft TS t.o.v. LUC/III/004, bij de isokinetische bemonstering van het afgas van de natte schoorsteen -4%.

Bij de meetlocatie met droge(re) schoorsteen werden met de methode VDI 3862 Blatt 2 (niet isokinetische bemonstering rechtstreeks in DNPH+UPLC analyse) zo'n 20 à 30% hogere formaldehydeconcentraties bekomen. Bij de labovalidaties werden voor de VDI in afwezigheid van SO₂ vergelijkbare terugvindingen van formaldehyde ten opzichte van de andere twee meetmethoden bekomen. De oorzaak van de hogere terugvinding bij rechtstreekse bemonstering in DNPH volgens de VDI 3862 Blatt 2 tijdens de metingen aan de droge(re) schoorsteen is dus niet duidelijk.

In het afgas van de natte schoorsteen is 8 ppm SO₂ (maximum) aanwezig. Bij de validatie in het labo bleek dat bij een formaldehydeconcentratie van 20 mg/Nm³dr en 20 ppm SO₂ in de gasstroom slechts maximum 7% van de gegeneerde formaldehydeconcentratie met LUC/III/004 gemeten werd en 60% met de TS (DNPH methode). Aangezien tijdens de veldvalidatie vergelijkbare formaldehydeconcentraties met beide methoden gemeten werden, lijkt SO₂ hier niet of niet in dezelfde mate te interfereren.

Omwille van de verschillende resultaten tussen labovalidatie en veldcampagne bij aanwezigheid van SO₂ in de gasstroom, werd het effect van de SO₂-interferentie bij verschillende formaldehydeconcentraties in 2021 verder in het laboratorium onderzocht bij toepassing van de verschillende meetmethoden. Daaruit bleek dat de vastgestelde interferentie van SO₂ functie is van zowel de SO₂-concentratie als van de formaldehydeconcentratie. Eenzelfde SO₂-concentratie geeft meer interferentie bij een lagere formaldehydeconcentratie. Bij eenzelfde formaldehydeconcentratie neemt de interferentie toe bij een stijgende SO₂-concentratie.

In 2022 werd de veldcampagne van 2020 herhaald op identiek dezelfde meetlocaties. Bij die herhaalde metingen werden bij beide meetlocaties eveneens zeer vergelijkbare resultaten met de methode LUC/III/004 (bemonstering in water + spectrofotometrische analyse) en de CEN/TS 17638 (bemonstering in water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse) bekomen. Bij de niet isokinetische bemonsteringen aan de droge(re) schoorsteen op 03/03/2022 is er maximaal -5,3% verschil van de

TS t.o.v. LUC/III/004, bij de isokinetische bemonstering aan de natte schoorsteen op 27/01/2022 - 2,4%.

In de natte schoorsteen liggen de met LUC/III/004 en CEN/TS 17638 gemeten formaldehydeconcentratie ongeveer 20% lager dan de formaldehydeconcentratie gemeten met VDI 3862 Blatt 2. De hogere formaldehydeconcentraties aan de natte schoorsteen gemeten met de VDI 3862 Blatt 2 ten opzichte van LUC/III/004 en CEN/TS 17638 kunnen zowel het gevolg zijn van:

- De aanwezigheid van SO₂ in het afgas (5,89 tot 6,76 ppm) dat interfereert bij LUC/III/004 en CEN/TS 17638 maar niet bij VDI 3862 Blatt 2;
- Het onderisokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels in het afgas.

Bij de meetlocatie met droge(re) schoorsteen worden met de methode VDI 3862 Blatt 2 (niet isokinetische bemonstering rechtstreeks in DNPH+UPLC analyse) eveneens hogere formaldehydeconcentraties bekomen, al zijn de verschillen kleiner dan aan de natte schoorsteen. VDI 3862 Blatt 2 geeft 4 tot 12% hogere formaldehydeconcentraties ten opzichte van LUC/III/004. Bij deze locatie werd een afgasstaal in een gaszak bemonsterd en werd de SO₂-concentratie achteraf met SO₂-analyzer in het laboratorium gemeten. Er werd geen verschil gemeten ten opzichte van omgevingslucht (<0,5 mg/Nm³ SO₂ of < 0,2 ppm). Er is dus geen SO₂ in dit afgas aanwezig. Op deze locatie kunnen de iets hogere meetwaarden met de methode VDI 3862 Blatt 2 dus niet toegeschreven worden aan SO₂-interferentie bij LUC/III/004 en CEN/TS 17638 of aan het al dan niet isokinetisch bemonsteren aangezien met alle methoden een niet isokinetische bemonstering werd uitgevoerd.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	VI
Lijst van tabellen	IX
Lijst van figuren	XI
Lijst van afkortingen	XII
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Literatuurstudie	3
2.1. CEN/TC 264/WG 40 draft technische specificatie (TS) – in 2021 gepubliceerd als CEN/TS 17638 4	
2.1.1. Meetprincipe	4
2.1.2. Toepassingsgebied	4
2.1.3. Meetbereik	4
2.1.4. Monsternemingsopstelling	4
2.1.5. Monsternemingsstrategie	6
2.1.6. Mogelijke interferenties	6
2.1.7. Analyseprocedure	7
2.2. VDI 3862 Blatt 2	9
2.2.1. Meetprincipe	9
2.2.2. Toepassingsgebied	9
2.2.3. Meetbereik	9
2.2.4. Monsternemingsopstelling	10
2.2.5. Monsternemingsstrategie	11
2.2.6. Mogelijke interferenties	11
2.2.7. Analyseprocedure	12
2.3. EPA method 316	15
2.3.1. Meetprincipe	15
2.3.2. Toepassingsgebied	15
2.3.3. Meetbereik	15
2.3.4. Monsternemingsopstelling	15
2.3.5. Monsternemingsstrategie	16
2.3.6. Mogelijke interferenties	16
2.3.7. Analyseprocedure	16
2.4. EPA 0011	20
2.4.1. Meetprincipe	20
2.4.2. Toepassingsgebied	20
2.4.3. Meetbereik	20
2.4.4. Monsternemingsopstelling	21
2.4.5. Monsternemingsstrategie	21
2.4.6. Mogelijke interferenties	21
2.4.7. Analyseprocedure	22

HOOFDSTUK 3.	Resultaten laboratorium validatie-testen	23
3.1.	<i>Generatie-opstelling voor formaldehyde</i>	26
3.2.	<i>Juistheid en herhaalbaarheid LUC/III/004 en CEN draft TS bij een droge en natte gasstroom en een formaldehydeconcentratie rond de EGW (20 mg/Nm³dr)</i>	29
3.2.1.	Juistheid en herhaalbaarheid LUC/III/004	31
3.2.2.	Juistheid en herhaalbaarheid draft TS CEN/TC 264/WG40	32
3.2.3.	Overzicht en conclusies	34
3.3.	<i>Juistheid en reproduceerbaarheid LUC/III/004, draft TS en VDI 3862 Blatt 2 bij verschillende concentraties formaldehyde</i>	36
3.3.1.	Juistheid en reproduceerbaarheid LUC/III/004	37
3.3.2.	Juistheid en reproduceerbaarheid DNPH-methode vanuit de draft TS CEN/TC 264/WG40	41
3.3.3.	Juistheid en reproduceerbaarheid VDI 3862 Blatt 2	46
3.3.4.	Overzicht en conclusies testen juistheid/reproduceerbaarheid	48
3.4.	<i>Interferenties (20 ppm SO₂, NO₂, NH₃ of acetaldehyde)</i>	50
3.4.1.	LUC/III/004	50
3.4.2.	Interferenties DNPH-methode vanuit de draft TS CEN/TC 264/WG 40 (in 2021 als CEN/TS 17638 gepubliceerd)	55
3.4.3.	Overzicht en conclusies interferentietesten	60
3.5.	<i>Bijkomende interferentietest van SO₂ (verschillende formaldehydeconcentraties in combinatie met verschillende SO₂-concentraties)</i>	61
3.5.1.	Interferenties LUC/III/004	63
3.5.2.	Interferenties DNPH-methode CEN/TS 17638:2021	65
3.5.3.	Interferenties DNPH-methode VDI 3862 BLATT 2	67
3.5.4.	Overzicht en conclusies bijkomende interferentietesten SO ₂	69
HOOFDSTUK 4.	Resultaten veldcampagne 2020	75
4.1.	<i>Metingen aan een droge(re) schoorsteen</i>	76
4.1.1.	Meetopzet	76
4.1.2.	Resultaten	77
4.2.	<i>Metingen aan een natte schoorsteen</i>	79
4.2.1.	Meetopzet	79
4.2.2.	Resultaten	80
4.3.	<i>Overzicht vergelijkende metingen aan de droge(re) en natte schoorsteen</i>	82
HOOFDSTUK 5.	Resultaten herhaalde veldcampagne 2022	84
5.1.	<i>Metingen aan een natte schoorsteen</i>	84
5.1.1.	Meetopzet	84
5.1.2.	Resultaten	86
5.2.	<i>Metingen aan een droge(re) schoorsteen</i>	88
5.2.1.	Meetopzet	88
5.2.2.	Resultaten	89
5.3.	<i>Overzicht vergelijkende metingen aan de droge(re) en natte schoorsteen</i>	91
HOOFDSTUK 6.	Besluit	95

Literatuurlijst	98
Bijlage A: Samenvatting normen voor formaldehyde	99
Bijlage B: Validatieplan laboratoriumtesten	102
Bijlage C: Schets van de gebruikte impinger	106
Bijlage D: Generatie-instellingen	107

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Kruisgevoeligheid van de verschillende analysemethoden (draft TS)	7
Tabel 2: Geschikte HPLC-condities volgens VDI 3862 Blatt 2	12
Tabel 3: Gradiënt op de hoge-druk kant:	12
Tabel 4: Bereiding van de kalibratiecurve vanuit de stockoplossing van 100 mg/l	14
Tabel 5: Overzicht normen die werden meegenomen bij het validatietesten en belangrijkste aspecten	25
Tabel 6: Juistheid en herhaalbaarheid methode LUC/III/004 (aanzuigdebiet 5 l/min)	31
Tabel 7: Herhaalbaarheid DNPH methode conform draft TS CEN/TC 264/WG 40 (aanzuigdebiet 5 l/min)	33
Tabel 8: Overzicht van de resultaten van de juistheid en de herhaalbaarheid van de methode LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de DRAFT TS die binnen CEN/TC 264/WG 40 in ontwikkeling is	34
Tabel 9: Juistheid en reproduceerbaarheid LUC/III/004 bij 0,1 x EGW (2 mg formaldehyde/Nm ³ dr) – aanzuigdebiet 2 l/min	38
Tabel 10: Juistheid en reproduceerbaarheid LUC/III/004 bij de EGW (20 mg formaldehyde/Nm ³ dr) – aanzuigdebiet 2 l/min	39
Tabel 11: Juistheid en reproduceerbaarheid LUC/III/004 bij 3 x EGW (60 mg formaldehyde/Nm ³ dr) – aanzuigdebiet 2 l/min	40
Tabel 12: Juistheid en reproduceerbaarheid draft TS CEN/TC 264/WG 40 bij 0,1 x EGW (2 mg formaldehyde/Nm ³ dr) – aanzuigdebiet 2 l/min	43
Tabel 13: Juistheid en reproduceerbaarheid draft TS CEN/TC 264/WG 40 bij de EGW (20 mg formaldehyde/Nm ³ dr) – aanzuigdebiet 2 l/min	44
Tabel 14: Juistheid en reproduceerbaarheid draft TS CEN/TC 264/WG 40 bij 3 x de EGW (60 mg formaldehyde/Nm ³ dr) – aanzuigdebiet 2 l/min	45
Tabel 15: Juistheid en reproduceerbaarheid DNPH-methode volgens VDI 3862 Blatt 2 bij de EGW (20 mg formaldehyde/Nm ³ dr) – aanzuigdebiet 2 l/min	47
Tabel 16: Overzicht juistheid en reproduceerbaarheid van de methoden LUC/III/004, DNPH-methode vanuit de draft TS en VDI 3862 Blatt 2	49
Tabel 17: Resultaten van de SO ₂ -interferentietest bij toepassing van methode LUC/III/004	51
Tabel 18: Resultaten van de NO ₂ -interferentietest bij toepassing van methode LUC/III/004	52
Tabel 19: Resultaten van de NH ₃ -interferentietest bij toepassing van methode LUC/III/004	53
Tabel 20: Resultaten van de acetaldehyde-interferentietest bij toepassing van methode LUC/III/004	54
Tabel 21: Resultaten van de SO ₂ -interferentietest bij toepassing van methode draft TS CEN/TC 264/WG 40	56
Tabel 22: Resultaten van de NO ₂ -interferentietest bij toepassing van methode draft TS CEN/TC 264/WG 40	57
Tabel 23: Resultaten van de NH ₃ -interferentietest bij toepassing van methode draft TS CEN/TC 264/WG 40	58
Tabel 24: Resultaten van de acetaldehyde-interferentietest bij toepassing van methode draft TS CEN/TC 264/WG 40	59
Tabel 25: Overzicht interferentietesten	60
Tabel 26: Overzicht bijkomende interferentietesten met SO ₂ (2021)	61
Tabel 27: Resultaten SO ₂ interferentietest bij toepassing van de compendiummethode voor formaldehyde LUC/III/004 (aanzuigdebiet verlaagd naar 2 l/min) – bemonstering in water + spectrofotometrische analyse	64
Tabel 28: Resultaten SO ₂ interferentietest bij toepassing van de DNPH-methode volgens CEN/TS 17638 (bemonstering in water + derivatisering na de bemonstering)	66

Tabel 29: Resultaten SO ₂ interferentietest bij toepassing van een rechtstreekse bemonstering in DNPH absorptievloeistof volgens de VDI 3862 Blatt 2	68
Tabel 30: Overzicht van de gemiddelde terugvindingen van formaldehyde t.o.v. de gegenereerde concentraties in de verschillende stappen voor de verschillende meetmethoden - validaties 2021 vanuit formaldehyde low methanol	70
Tabel 31: Overzicht van de gemiddelde terugvindingen van formaldehyde t.o.v. de gegenereerde concentraties in de verschillende stappen voor de verschillende meetmethoden (verrekening van de recoveries van de natchemische meetmethoden tov stap 1) – validaties 2021 vanuit formaldehyde low methanol	71
Tabel 32: Vergelijking van gemiddelde terugvindingen t.o.v de genereerde formaldehydeconcentraties bij validaties uitgevoerd vanuit formaldehyde low methanol (2021) en formaldehyde gestabiliseerd met 10% methanol (2020)	72
Tabel 33: Vergelijking van gemiddelde terugvindingen t.o.v de genereerde formaldehydeconcentraties bij validaties uitgevoerd vanuit formaldehyde low methanol (2021) en formaldehyde gestabiliseerd met 10% methanol (2020) - verrekening van de recoveries van de natchemische meetmethoden tov stap 1	73
Tabel 34: Instellingen verschillende methoden bij de validatietesten ten velde	75
Tabel 35: Resultaten vergelijkende metingen aan de droge(re) schoorsteen (bij gemeten O ₂ -gehalte)	78
Tabel 36: Resultaten vergelijkende metingen aan de natte schoorsteen (bij gemeten O ₂ -gehalte)	81
Tabel 37: Overzicht meetresultaten 18-19/02/2020	82
Tabel 38: Resultaten vergelijkende metingen met verschillende methoden aan de natte schoorsteen (bij gemeten O ₂ -gehalte)	86
Tabel 39: Resultaten vergelijkende metingen van isokinetische versus niet isokinetische monsterneming volgens VDI 3862 Blatt 2 aan de natte schoorsteen (bij gemeten O ₂ -gehalte)	87
Tabel 40: Resultaten vergelijkende metingen aan de droge(re) schoorsteen (bij gemeten O ₂ -gehalte)	90
Tabel 41: Overzicht resultaten van metingen aan de natte schoorsteen - 27/01/2022	91
Tabel 42: Overzicht resultaten van metingen aan de droge(re) schoorsteen - 3/03/2022	92
Tabel 43: SO ₂ -concentraties gemeten in de natte schoorsteen	93

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Stappenplan referentietaak 'Validatie en vergelijking van meetmethoden voor formaldehyde'	1
Figuur 2: Opstelling voor isokinetische bemonstering met een zijstroom (TS in ontwikkeling)	5
Figuur 3: Opstelling voor niet isokinetische bemonstering (TS in ontwikkeling)	6
Figuur 4: Reactie tussen carbonylverbindingen en 2,4-DNPH	9
Figuur 5: Monsternemingsopstelling voor formaldehyde (VDI 3862 Blatt 2)	10
Figuur 6: Voorbeeldchromatogram (UV-detector signaal) van de uitlaatgassen van een motorvoertuig (carbonylcomponenten aanwezig in concentraties tussen 0,3 µg/ml en 2 µg/ml) bij eerder vermelde chromatografische condities	13
Figuur 7: Monsternemingsopstelling voor formaldehyde volgens EPA method 316	16
Figuur 8: Monsternemingsopstelling voor aldehyden en ketonen volgens EPA Method 0011	21
Figuur 9: FTIR-analyzer voor continue opvolging van de gegenereerde formaldehydeconcentratie	28
Figuur 10: Juistheid en herhaalbaarheidstesten formaldehyde juni 2019 (methoden LUC/III/004 en draft TS)	30
Figuur 11: Reproduceerbaarheids- en juistheidstesten voor formaldehyde (methoden LUC/III/004, draft TS en VDI 3862 Blatt 2)	36
Figuur 12: Chromatogram van de hoogste formaldehyde-standaard van 10 mg/l in water/acetonitrile (1:1)	41
Figuur 13: Chromatogram van de laagste formaldehyde-standaard van 0,01 mg/l in water/acetonitrile (1:1)	41
Figuur 14: Chromatogram van staal 019LU118 (reproduceerbaarheid bij 2 mg/Nm ³ dr) in water/acetonitrile (1:1)	42
Figuur 15: Chromatogram van staal 019LU127 (reproduceerbaarheid bij 60 mg/Nm ³ dr) in water/acetonitrile (1:1)	42
Figuur 16: Bijkomende interferentietesten met verschillende formaldehyde- en SO ₂ -concentraties in juni 2021	62
Figuur 17: Bemonsteringsconfiguratie voor formaldehyde aan de droge(re) schoorsteen zonder druppels	77
Figuur 18: Bemonsteringsconfiguratie voor formaldehyde aan de droge(re) schoorsteen zonder druppels	88

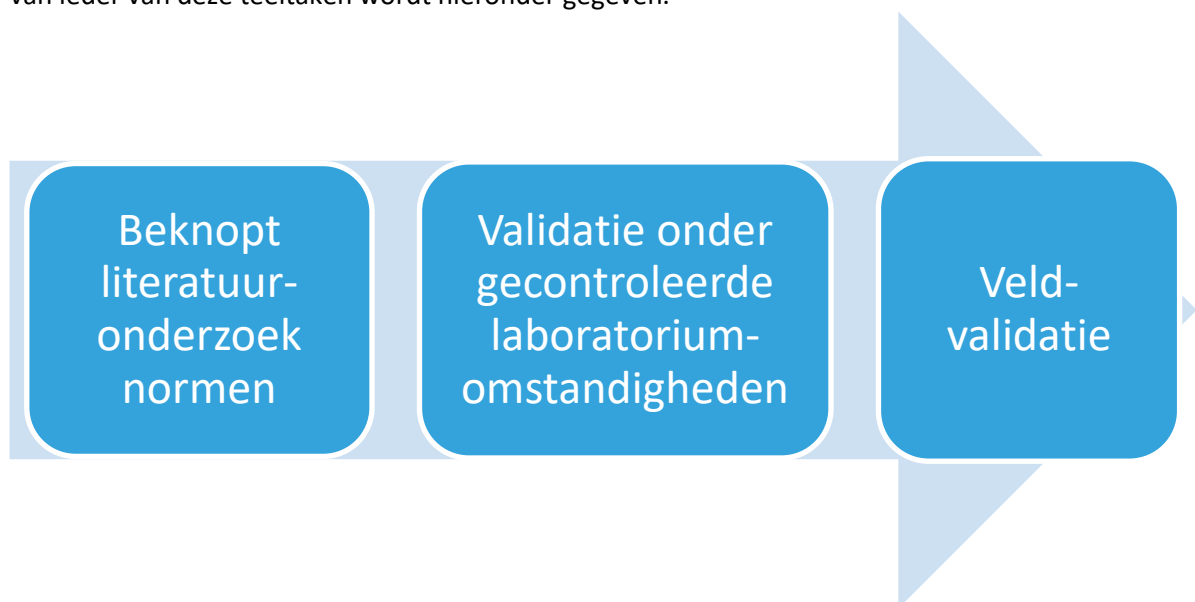
LIJST VAN AFKORTINGEN

2,4-DNPH	dinitrofenylhydrazine
EGW	Emissiegrenswaarde
GEM	Gemiddelde
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
RSD	Relatieve standaarddeviatie
STDEV	standaarddeviatie
TS	Technische specificatie
UPLC	Ultra performance liquid chromatography
draft TS CEN/TC 264/WG 40	Draft technische specificatie voor formaldehyde die bij aanvang van deze studie binnen Technical committee 264/werkgroep 40 in ontwikkeling was en in de loop van 2021 finaal als CEN/TS 17638 gepubliceerd werd.

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

De oorspronkelijke doelstelling van de voorliggende studie was de mogelijke uitbreiding van de huidige formaldehyde compendiummethode LUC/III/004ⁱ met de norm VDI 3862 Blatt 2 als basis. Er zijn namelijk indicaties dat deze VDI-norm, die in een aantal ‘concurrerende’ Europese landen toegepast wordt, lagere resultaten levert waardoor onze industrie mogelijk benadeeld wordt.

De verschillende deeltaken binnen deze studie worden weergegeven op Figuur 1. Een beschrijving van ieder van deze teeltaken wordt hieronder gegeven.



Figuur 1: Stappenplan referentietaak ‘Validatie en vergelijking van meetmethoden voor formaldehyde’

1. Literatuuronderzoek

De belangrijkste verschillen tussen een aantal normen voor formaldehyde (EPA 316ⁱⁱ, EPA 0011ⁱⁱⁱ, VDI 3862) worden in een beknopte literatuurstudie onderzocht. De nadruk zal hierbij liggen op verschillen in de monsternemingsopstelling of –strategie, toepassingsgebied en meetbereik, mogelijke interferenten en de analyseprocedure (al dan niet extractie, zuivering,...).

2. Validatie onder gecontroleerde laboratoriumomstandigheden

De oorspronkelijke opzet was om relevante prestatiekenmerken van de meetmethode voor formaldehyde volgens VDI 3862 Blatt 2^{iv} onder laboratoriumcondities te bepalen en te vergelijken met de prestatiekenmerken van de huidige compendiummethode LUC/III/004 (= methode afgeleid van EPA methode 316; verschil t.o.v. EPA methode 316 bestaat in het gebruik van een filter op 120°C). Vanuit praktijkmetingen bleek namelijk dat de methode volgens VDI 3862 Blatt 2 lagere resultaten oplevert dan LUC/III/004. Aangezien de compendiummethode voor formaldehyde in Vlaanderen door alle erkende laboratoria in de discipline lucht verplicht gevolgd moet worden,

betekent dit een benadeling van de bedrijven in Vlaanderen t.o.v. bijvoorbeeld Duitsland waar de VDI van toepassing is.

Bij de VDI 3862 Blatt 2 wordt het afgas bemonsterd in een 2,4 DNPH absorptie-oplossing in acetonitrile. Het principe van de eerder door VITO gevalideerde methode^V EPA 0011 methode is gelijkaardig aan dat van de VDI 3862 Blatt 2, maar bij deze methode wordt 2,4 DNPH opgelost in een waterige zure oplossing als absorptieoplossing gebruikt. Na de bemonstering wordt het formaldehydedinitrofenylhydrazonderivaat geëxtraheerd. Deze methode leverde tijdens de validatie lagere recoveries op en werd daarom niet als compendiummethode weerhouden. Bij de VDI 3862 Blatt 2 is geen extractie vereist en wordt de absorptie-oplossing rechtstreeks geïnjecteerd.

Ondertussen is een CEN-werkgroep opgestart voor de ontwikkeling van een Europese technische specificatie voor formaldehyde. Aangezien in de draftversie van deze technische specificatie^{VI} voor formaldehyde eerst een bemonstering in water wordt toegepast, werd ervoor gekozen om tijdens de validatietesten het DNPH-reagens bij toepassing van de DNPH-methode pas na de bemonstering in water toe te voegen (conform de draft technische specificatie). Bij één formaldehydeconcentratie rond de EGW van 20 mg/Nm³ zal eveneens een rechtstreekse bemonstering in DNPH-reagens toegepast worden om het verschil met een bemonstering in water en het nadien toevoegen van DNPH na te gaan.

3. Veldvalidatie

Na de validatie onder gecontroleerde laboratoriumomstandigheden wordt de meetmethode volgens VDI 3862 Blatt 2 eveneens onder praktijkomstandigheden met de huidige LUC-methode voor formaldehyde vergeleken. Een belangrijk verschil tussen een aantal meetmethoden voor formaldehyde is het al dan niet isokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels. Zo schrijft de compendiummethode LUC/III/004 wel een isokinetische monsterneming bij aanwezigheid van druppels voor maar de norm VDI 3862 Blatt 2 niet.

Tijdens de veldcampagne worden parallelle metingen met de huidige compendiummethode en de VDI 3862 Blatt 2 bij minstens 2 bedrijven met te verwachten formaldehydemissies uitgevoerd. De aanwezigheid van druppels in de gasstroom en eventueel te verwachten interferenten zijn aandachtspunten bij de keuze van de meetlocaties. Om eventuele verschillen ten gevolge van het al dan niet isokinetisch bemonsteren te evalueren, wordt met de meetmethode volgens VDI 3862 Blatt 2 simultaan zowel een isokinetische als niet isokinetische monsterneming uitgevoerd.

HOOFDSTUK 2. LITERAATUURSTUDIE

Formaldehyde behoort tot de groep van de aldehyden. Aldehyden en ketonen zijn een klasse van gedeeltelijk geoxideerde organische verbindingen die, als gevolg van de reactieve functionele groep, de carbonylgroep, met verschillende snelheden reageren tot vorming van secundaire producten.

Korte keten aldehyden en ketonen worden gevormd bij de onvolledige verbranding van koolwaterstoffen of alcoholen, bijvoorbeeld bij stookinstallaties of benzine- of dieselmotoren.

De reactiviteit van aldehyden, met name formaldehyde (methanal), wordt industrieel gebruikt voor de synthese van sommige kunststoffen. De polymerisatie is echter niet kwantitatief, zodat aldehyden tijdens de uithardende fase kunnen ontsnappen.

Aldehyden en ketonen zijn belangrijke ozonprecursoren en tussenproducten in de vorming van de "zomersmog". Naast hun direct gevaar voor de gezondheid, zijn ze ook gevaarlijk voor het milieu via hun afbraakproducten. Bijvoorbeeld, peroxy en hydroperoxy vrije radicalen, die tot hoge concentraties van foto-oxidanten kunnen leiden (in het bijzonder ozon), behoren tot de secundaire producten van fotochemische afbraak van aldehyde in kettingreactiesystemen.

De lagere aldehyden onderscheiden zich door een prikkelend aroma. Zelfs bij zeer lage concentraties irriteren ze de slijmvliezen van de neus, ogen en luchtwegen.

De belangrijkste verschillen tussen een aantal normen voor formaldehyde (CEN/TC 264 WG 40 draft TS^{vi}, VDI 3862 Blatt 2^{iv}, EPA 316ⁱⁱ, EPA 0011ⁱⁱⁱ,) worden in een beknopte literatuurstudie onderzocht. De nadruk zal hierbij liggen op verschillen in de monsternemingsopstelling of –strategie, toepassingsgebied en meetbereik, mogelijke interferenten en de analyseprocedure (al dan niet extractie, zuivering,...).

2.1. CEN/TC 264/WG 40 DRAFT TECHNISCHE SPECIFICATIE (TS) – IN 2021 GEPUBLICEERD ALS CEN/TS 17638

2.1.1. MEETPRINCIPE

Een deel van het afgas wordt bemonsterd en doorheen wasflessen met water gestuurd. Formaldehyde wordt in water geabsorbeerd en vervolgens geanalyseerd met fotometrie of HPLC.

2.1.2. TOEPASSINGSGEBIED

De technische specificatie kan toegepast worden voor het meten van formaldehyde bij bijvoorbeeld:

- productie van panelen op houtbasis
- verbrandingsmotoren (gasmotoren)
- stookinstallaties
- dierenverwerkingsbedrijven
- vulkanisatiefabrieken (opm: vulkanisatie is het proces waarbij men dwarsverbindingen tussen verschillende monomeerketens maakt)
- gieterijen
- hout- en gasovens
- gasturbines
- voedingsindustrie (bv roken)
- formaldehydepductie

2.1.3. MEETBEREIK

De technische specificatie beschrijft een manuele methode voor de bepaling van de formaldehydeconcentratie in emissies van stationaire bronnen. De methode is toepasbaar voor afgassen met formaldehydeconcentraties tussen 2 en 60 mg/m³ op droge basis en bij referentieomstandigheden (273 K en 1013 mbar).

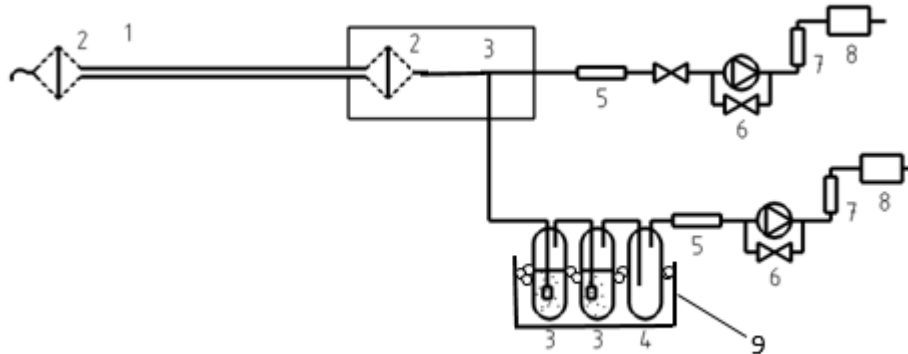
2.1.4. MONSTERNEMINGSOPSTELLING

In de technische specificatie worden twee types van monsternemingsopstellingen beschreven: de opstelling voor isokinetische bemonstering met zijstroom (Figuur 2) en de vereenvoudigde opstelling voor niet isokinetische bemonstering (Figuur 3). Onder 2.1.5 wordt besproken welke opstelling onder welke omstandigheden gebruikt moet/kan worden. Bij de aanwezigheid van druppels in de gasstroom, moet steeds een isokinetische monsterneming uitgevoerd worden en moet de verwarmde filter in een verwarmd filterhuis buiten het afgaskanaal gepositioneerd worden. Bij afwezigheid van druppels in de gasstroom mag de filter in het afgaskanaal gepositioneerd worden.

De niet isokinetische monsterneming mag uitgevoerd worden met een rechte verwarmde sonde, zonder nozzle. Stof wordt verwijderd op een verwarmde filter en formaldehyde wordt in wasflessen met absorptievloeistof geabsorbeerd.

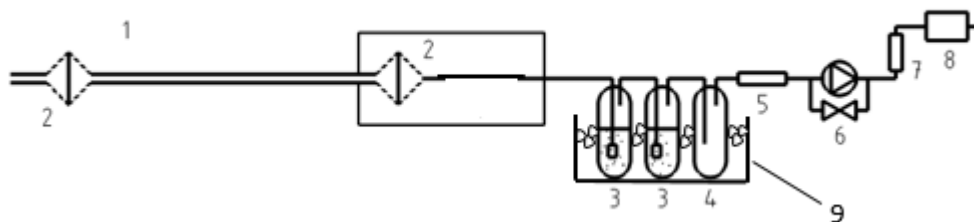
De filter wordt verwarmd op een temperatuur van 120 tot 130°C. Het aanzuigdebiet wordt zodanig ingesteld dat voldaan is aan het vereiste absorptie-efficiëntie criterium (> 95% in de eerste wasfles).

Het aanzuigdebiet doorheen de wasflessen wordt ingesteld tussen 0,5 en 2 l/min voor 100 ml wasflessen en tussen 1,5 en 2,5 l/min voor 250 ml wasflessen.



1	Verwarmde monsternemingssonde	6	Pomp
2	Verwarmde filter (in het afgaskanaal of verwarmde filter buiten het afgaskanaal)	7	Debietsmeter
3	Wasflessen (met frit of met insteekstuk)	8	Gasmeter
4	Veiligheidswasfles (optioneel)	9	Koelsysteem (bv water of ijsbad) → in de tekst staat dat dit 'kan' gebruikt worden, maar bij de figuur staat niet bij dat dit optioneel is
5	Patroon met droogmiddel (bv silicagelpatroon)		

Figuur 2: Opstelling voor isokinetische bemonstering met een zijstroom (TS in ontwikkeling)



1	Verwarmde monsternemingssonde	6	Pomp
2	Verwarmde filter (in het afgaskanaal of verwarmde filter buiten het afgaskanaal)	7	Debietsmeter
3	Tenminste 2 wasflessen (met frit of met insteekstuk) Volume 100 ml of 250 ml (hoog watergehalte in de gasstroom)	8	Gasmeter
4	Veiligheidswasfles (optioneel)	9	Koelsysteem (bv water of ijsbad)
5	Patroon met droogmiddel (bv silicagelpatroon)		

Figuur 3: Opstelling voor niet isokinetische bemonstering (TS in ontwikkeling)

2.1.5. MONSTERNEMINGSSTRATEGIE

Een gekend volume afgas wordt met een verwarmde sonde gedurende een bepaalde tijd bij een gecontroleerd debiet representatief vanuit het afgaskanaal geëxtraheerd. Een verwarmde filter verwijdt eerst het stof en daarna wordt de gasstroom doorheen een reeks wasflessen met absorptievloeistoffen geleid.

In bepaalde gevallen zoals bijvoorbeeld na een natte gaswasser, kan de gasstroom met waterdamp verzadigd zijn. De druppels die dan in het afgaskanaal aanwezig zijn, kunnen een hoge formaldehydeconcentratie hebben. Bij aanwezigheid of vermoeden van druppels in het afgaskanaal moet steeds een isokinetische monsterneming (Figuur 2) en een rastermeting op verschillende punten conform EN 15259 uitgevoerd worden. Dit kan bijvoorbeeld het geval zijn na een natte gaswasser zonder erop volgende opwarming. Bij afwezigheid van druppels kan een niet isokinetische bemonstering toegepast worden (Figuur 3). In het geval dat de bemonstering van formaldehyde en stof gecombineerd worden, moet eveneens een isokinetische monsterneming uitgevoerd worden.

Indien volgens de EN 15259 bewezen is dat het afgas homogeen is of dat er in een representatief punt conform de EN 15259 kan gemeten worden, dan mag de bemonstering in 1 punt uitgevoerd worden. Bij een niet homogene gasstroom moet een rastermeting in verschillende punten conform de EN 15259 uitgevoerd worden (isokinetisch of niet isokinetisch).

2.1.6. MOGELIJKE INTERFERENTIES

De kruisgevoeligheden bij de analyse zijn onder 2.1.7 opgegeven.

2.1.7. ANALYSEPROCEDURE

In de technische specificatie worden 4 verschillende analysemethoden beschreven:

- Methode A (AHMT method; fotometrie)
- Methode B (Pararosaniline methode; fotometrie)
- Methode C (Acetylaceton methode; fotometrie)
- Methode D (DNPH methode; HPLC)

Methode A (AHMT methode) kan enkel gebruikt worden wanneer geen andere aldehyden aanwezig zijn. De kruisgevoeligheden voor de verschillende analyses die in de technische specificatie opgegeven worden, zijn opgenomen in Tabel 1:

Tabel 1: Kruisgevoeligheid van de verschillende analysemethoden (draft TS)

Methode	A AHTM-methode	B Pararosaniline-methode	C Acetylaceton-methode	D DNPH-methode
Kruisgevoeligheid	Andere aldehyden (niet specifiek voor formaldehyde)	SO ₂ en cyanide (Andere aldehyden) Hexamethyleen tetramine	SO ₂ conc. > 5 mg/m ³ Acetaldehyde > 500 x formaldehyde-concentratie Ammoniak > 1000 mg/m ³	NO ₂

De kalibratiecurve wordt bereid vanuit een standaard formaldehyde-oplossing, waarvan de concentratie door jodometrische bepaling bepaald werd. De kalibratiecurve wordt minstens iedere week gecontroleerd. Het is toegelaten om deze frequentie te wijzigen op voorwaarde dat aangetoond werd dat de helling van de standaardcurve niet afwijkt. In dat geval mag de controle minstens één keer per maand gebeuren of bij wijziging van reagentia.

→ **Formaldehydestandaard-oplossing:**

Ongeveer 1 ml van een formaldehyde-oplossing (35% tot 40%) wordt verdund in een 1000 ml maatkolf en aangelengd tot de merkstreep. De exacte concentratie van deze oplossing wordt als volgt bepaald:

- 20 ml van de formaldehydestandaard-oplossing + 25 ml zetmeeloplossing $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/l}$ + 10 ml NaOH-oplossing 1 mol/l
- Na 15 minuten afgeschermd van het licht, 15 ml zwavelzuur 1 mol/l toevoegen
- De overmaat aan jodium wordt met natriumthiosulfaatoplossing $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ teruggetitreerd. Aan het eind van de titratie worden enkele druppels zetmeeloplossing als indicator toegevoegd. Er wordt eveneens een blancotest met 20 ml gedestilleerd water tegelijkertijd uitgevoerd.

De formaldehydeconcentratie wordt berekend als:

$$C(HCHO) = (V_0 - V) \cdot 15 \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot 1000/20$$

Waarbij:

$C(HCHO)$	formaldehydeconcentratie in mg/l
$C(Na_2S_2O_3)$	thiosulfaatconcentratie in mol/l
V_0	volume thiosulfaat titratie-oplossing voor de blanco in ml
V	volume thiosulfaat titratie-oplossing voor de test in ml

→ Opstellen van de kalibratiecurve

Bepaal op basis van de concentratie van de formaldehydestandaard-oplossing bepaald door titratie, het volume dat 3 mg formaldehyde bevat. Breng dit volume met behulp van een microburet over naar een 1000 ml-kolf en leng aan met gedestilleerd water. 1 ml van deze kalibratie-oplossing bevat 3 µg formaldehyde.

De kalibratiecurve moet zich uitstrekken het toepassingsgebied van de methode. Bijvoorbeeld in geval van een bemonsterd gasvolume van 60 l, 100 ml absorptievloeistof:

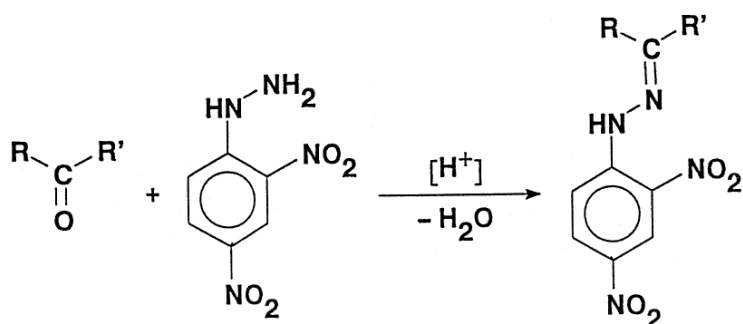
Pipetteer 0 ml, 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 50 ml en 100 ml van de formaldehydekcalibratie-oplossing (3 µg/ml) in 100 ml maatkolven en vul tot de maatstreep aan met gedestilleerd water. Dit komt overeen met concentraties van resp. 0 µg/ml, 0,03 µg/ml, 0,06 µg/ml, 0,15 µg/ml, 0,3 µg/ml, 0,6 µg/ml, 1,5 µg/ml en 3 µg/ml.

Meet de kalibratiestandaarden met één van de 4 methoden en plot de instrumentrespons als functie van de formaldehydeconcentratie.

2.2. VDI 3862 BLATT 2

2.2.1. MEETPRINCIPE

In een zuur medium reageert 2,4-dinitrofenylhydrazine kwantitatief met carbonylverbindingen – aldehyden en ketonen – met vorming van de overeenkomstige 2,4-dinitrofenylhydrazones, die vervolgens individueel worden bepaald door high-performance liquid chromatografie (HPLC) en UV-detectie. De reactie wordt beschreven door de volgende reactievergelijking:



Figuur 4: Reactie tussen carbonylverbindingen en 2,4-DNPH

De absorptie-oplossing wordt voor analyse rechtstreeks in de HPLC geïnjecteerd zonder verdere behandeling. De afzonderlijke componenten worden gekwantificeerd door middel van UV-detectie.

2.2.2. TOEPASSINGSGEBIED

De beschreven methode is geschikt voor het bepalen van aldehyden en ketonen in uitlaatgassen van bijvoorbeeld gasovens, houtovens, gasturbines, interne verbrandingsmotoren, rokerijen (van voedsel) en in de uitlaatgassen van vulkanisatiefabrieken, dierenverwerkingsbedrijven en houtvezelplaatfabrieken.

2.2.3. MEETBEREIK

De analytische detectielimiet bepaald vanuit 20 verschillende kalibratie-oplossingen met concentraties tussen 10 en 200 ng/ml bedraagt volgens de norm 9 ng/ml (0,009 mg/l). Een kalibratiecurve van 0 tot 1000 ng/ml (0-1 mg/l) formaldehyde wordt volgens de norm bereid. Stalen waarvan de concentratie buiten het kalibratiegebied vallen, kunnen steeds verdund worden.

De overeenkomstige detectielimiet van de volledige methode bij gebruik van 25 ml absorptievloeistof en 30 liter bemonsterd gas bedraagt 0,008 mg formaldehyde/m³. Volgens VLAREM Art. 4.4.4.2. §3. moet het meetbereik ten minste het gebied gelegen tussen 0,1 maal de emissiegrenswaarde en drie maal de emissiegrenswaarde bestrijken. Bij een algemene grenswaarde voor formaldehyde van 20 mg/m³, komt dit overeen met een meetbereik van 2 t.e.m. 60 mg/m³. De analysemethode is dus zeker gevoelig genoeg. De bovengrens van het meetbereik wordt bepaald door de maximale absorptiecapaciteit van de 2,4-DNPH absorptie-oplossing (max 40 µmol/ 20 ml). Deze mag nooit overschreden worden. De norm schrijft afzonderlijke analyse van beide impingers voor waarbij tenminste 95% van de component in de eerste wasfles geabsorbeerd moet worden.

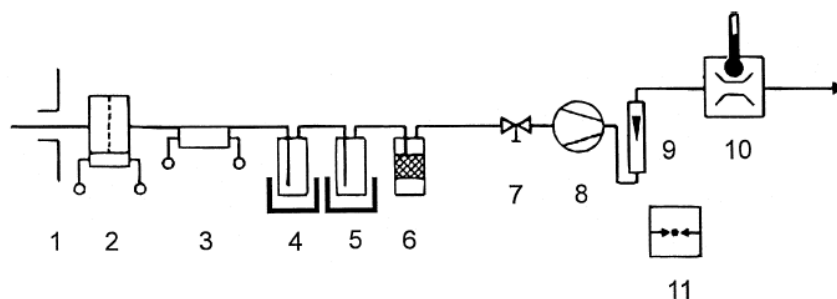
2.2.4. MONSTERNEMINGSOPSTELLING

Het staalnamegas wordt door wasflessen met frit met elk 20 ml absorptie-oplossing geleid. De absorptieoplossing, is acetonitril waarin de DNPH is opgelost en waaraan een kleine hoeveelheid zuur wordt toegevoegd als katalysator:

- 400 mg (op droge basis) van 2,4-dinitrofenylhydrazine and 4,0 ml zwavelzuur 0,5 mol/l worden aangelengd tot 1 liter met acetonitrile. Deze oplossing kan bij bewaring in de koelkast gedurende enkele maanden bewaard worden. De oplossing moet wel goed afgedicht bewaard en kortstondig geopend worden aangezien DNPH snel carbonylverbindingen uit de omgeving bindt.

De norm schrijft voor om gedurende 30 minuten te bemonsteren aan een debiet van 500 ml/min. De capaciteit van 20 ml 2,4-DNPH absorptievloeistof is maximum 40 μmol formaldehyde. De tweede wasfles fungeert als controle-wasfles. De absorptie-efficiëntie in de eerste impinger moet minstens 95% bedragen dus maximum 5% formaldehyde mag teruggevonden worden in de controle-wasfles. De formaldehyde-concentratie moet in beide wasflessen afzonderlijk bepaald worden.

De wasflessen moeten omwille van de hoge vluchtigheid van acetonitrile tot een temperatuur tussen 0 en 5°C gekoeld worden bijvoorbeeld door gebruik van een ijsbad.



1	Monsternemingssonde (verwarmd indien nodig)	7	Gasregelklep
2	Filter (vereist bij gasstromen met hoge stofgehaltes, verwarmd indien nodig)	8	Pomp
3	Monsternemingsleiding (verwarmd indien nodig)	9	Rotameter
4	Wasfles met frit (gekoeld), bv volume 100 ml	10	Gasmeter met thermometer
5	Controle-wasfles met frit (gekoeld), bv volume 100 ml	11	Barometer
6	Adsorptie-systeem (bv silicagelpatroon)		

Figuur 5: Monsternemingsopstelling voor formaldehyde (VDI 3862 Blatt 2)

De conversie van de carbonylverbindingen naar de overeenkomstige hydrazonen is na 1 uur bij omgevingstemperatuur compleet, met uitzondering van enkele verzadigde carbonylverbindingen (bijvoorbeeld voor acroleïne en crotonaldehyde is de omzetting pas na 12 h bij kamertemperatuur volledig).

2.2.5. MONSTERNEMINGSSTRATEGIE

In de norm wordt een vast aanzuigdebiet van 500 ml/min voorgeschreven. Er wordt nergens vermeld dat een isokinetische bemonstering vereist is bij de aanwezigheid van druppels in de gasstroom. Wel schrijft de norm voor om bij risico op condensatie tijdens de bemonstering dus bij gevaar dat de gastemperatuur tijdens de bemonstering beneden het dauwpunt komt, de sonde, de filter en de monsternemingsleidingen tot ten minste 110 ° C te verwarmen.

Bij zwaar met stof beladen gasstromen wordt gebruik van een (al dan niet verwarmde) kwartswol filter voorgeschreven.

2.2.6. MOGELIJKE INTERFERENTIES

Urotropine dat aanwezig is in de emissies, wordt in de zure DNPH tot formaldehyde gehydroliseerd en als formaldehyde gemeten. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de productie en verwerking van fenolhars gietverbindingen. In dat geval moet de AHMT (4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole) methode die gebruikt maakt van een basisch milieu of de 2-HMP (2-hydroxymethylpiperidine) methode toegepast worden.

Bij uitlaatgassen met een hoog waterdampgehalte bestaat het risico op foutieve lage resultaten door de vorming van hydraten die neerslaan. In dit geval moet de DNPH variant beschreven in VDI 3862 Blatt 7 gebruikt worden.

Bij verbrandingsgassen met een grote overmaat aan lucht kan NO₂ interfereren. Bij aanwezigheid van NO₂ zal er een concurrerende reactie in de zure DNPH in acetonitrile oplossing plaatsvinden die sneller is dan de hydrazonevorming. De stappen van deze concurrerende reactie zijn nog onbekend. Hierdoor worden twee types van interferentie veroorzaakt:

- De overmaat aan DNPH in de absorptievloeistof wordt opgebruikt door de concurrerende reactie en als resultaat wordt een lager formaldehydesignaal gemeten. De NO₂-interferentie kan verminderd worden door verhoging van de DNPH-concentratie in de absorptievloeistof. Indien dit niet succesvol is, dan kan de AHMT-methode (VDI 3862 Blatt 4) toegepast worden.
- Het eindproduct van de concurrerende reactie, 2,4-dinitrofenylazide kan met het formaldehydesignaal overlappen. Een significante scheiding van de signalen kan bekomen worden door optimalisatie van de chromatografische condities. De vorming van 2,4-dinitrofenylazide kan getest worden door het meten van een chromatogram in het absorptiemaximum van het azide ($\lambda=300$ nm).

2.2.7. ANALYSEPROCEDURE

De chromatografische bepaling moet zo snel mogelijk na de wachtperiode van 1 uur uitgevoerd worden, zeker in geval van problematische uitlaatgassen zoals NO₂-bevattende emissies. In het andere geval kunnen de stalen gedurende maximum 2 weken koel (4°C) bewaard worden.

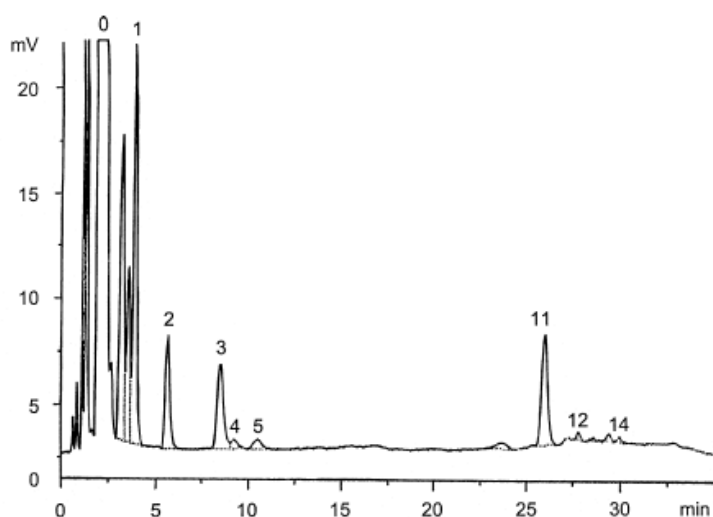
The absorptievloeistof wordt rechtstreeks in de HPLC injectieloop geïnjecteerd. Geschikte HPLC-omstandigheden zijn in de norm beschreven (zie als voorbeeld Tabel 2 en Tabel 3).

Tabel 2: Geschikte HPLC-omstandigheden volgens VDI 3862 Blatt 2

Kolom	RP 18 Lengte 150 mm, interne diameter 3,9 mm, deeltjesdiameter van de stationaire fase 5 µm
UV-detectie	365 nm
Kolomtemperatuur	35°C
Debiet	1,0 ml/min of 1,5 ml/min
Injectievolumen	Bijvoorbeeld 20 µl
Mobiele fase solvent A	acetonitril
Mobiele fase solvent B	15% (v/v) tetrahydrofuraan in water

Tabel 3: Gradiënt op de hoge-druk kant:

Looptijd minuten	Debiet mobiele fase ml/min	Verhouding tussen de solventen A en B in %
0 (starttijd)	1,5	30:70
0-18	1,0	30:70
18-24	1,0	60:40
24-29	1,0	60:40
29-32	1,0	30:70
32-34	1,0	30:70
34-35	1,5	30:70



0	DNPH
1	Formaldehyde
2	Acetaldehyde
3	Aceton
4	Acroleïne
5	Propionaldehyde
11	Cyclohexanon
12	Pentanal
14	Hexanal

Figuur 6: Voorbeeldchromatogram (UV-detector signaal) van de uitlaatgassen van een motorvoertuig (carbonylcomponenten aanwezig in concentraties tussen 0,3 µg/ml en 2 µg/ml) bij eerder vermelde chromatografische condities

Voor de bereiding van de kalibratie-oplossingen is een stockoplossing vereist die aangekocht kan worden of in het laboratorium bereid kan worden. Afhankelijk van de te bepalen carbonylverbindingen, worden verschillende 2,4-dinitrofenylhydrazonen afgewogen in een maatkolf die voor 2/3^{de} met acetonitrile gevuld is en voor 15 minuten in een ultrasoonbad geplaatst om de kalibratiestandaarden volledig op te lossen. Vervolgens wordt met acetonitrile tot aan de maatstreep aangelengd. Voor formaldehyde wordt een stockoplossing overeenkomstig met 100 µg/ml niet gederiviseerd aldehyde bereid door 35,0 mg van het formaldehyde-2,4-dinitrofenylhydrazon (zuiverheid 100%) in 50 ml acetonitrile op te lossen. Vanuit deze stockoplossing worden volgende kalibratiestandaarden bereid:

Tabel 4: Bereiding van de kalibratiecurve vanuit de stockoplossing van 100 mg/l

Volume van de stockoplossing μl (in 10 ml acetonitrile)	Formaldehyde-concentratie ng/ml	Formaldehyde- concentratie in mg/l
100	1000	1
50	500	0,5
30	300	0,3
10	100	0,1
5	50	0,05
0	0	0

Als controlestandaard wordt een standaard met een formaldehydeconcentratie van 300 ng/ml (0,3 mg/l) vanuit formaldehyde-2,4-dinitrofenylhydrazon (100% zuiver) bereid.

DNPH moet in een significante overmaat in de absorptievloeistof aanwezig zijn en in het chromatogram als een gemerkte piek verschijnen. Indien deze piek afwezig is in het chromatogram, dan betekent dit dat het bemonsterde gasvolume te hoog is en het hydrazine opgebruikt werd door een overmaat aan carbonylverbindingen of door interferenten. In dit geval is de meting ongeldig.

2.3. EPA METHOD 316

2.3.1. MEETPRINCIPE

De gasvormige en stofvormige pollutanten worden isokinetisch vanuit het afgaskanaal bemonsterd en geabsorbeerd in zuiver water. De formaldehydeconcentratie in de absorptie-oplossing wordt bepaald met de gemodificeerde pararosanilinemethode.

Formaldehyde in het staal reageert met zure pararosaniline en met natriumsulfiet tot vorming van een paars chromofoor. De intensiteit van de paarse kleur wordt spectrometerisch gemeten en is een nauwkeurige maat voor de formaldehydeconcentratie in het staal.

2.3.2. TOEPASSINGSGEBIED

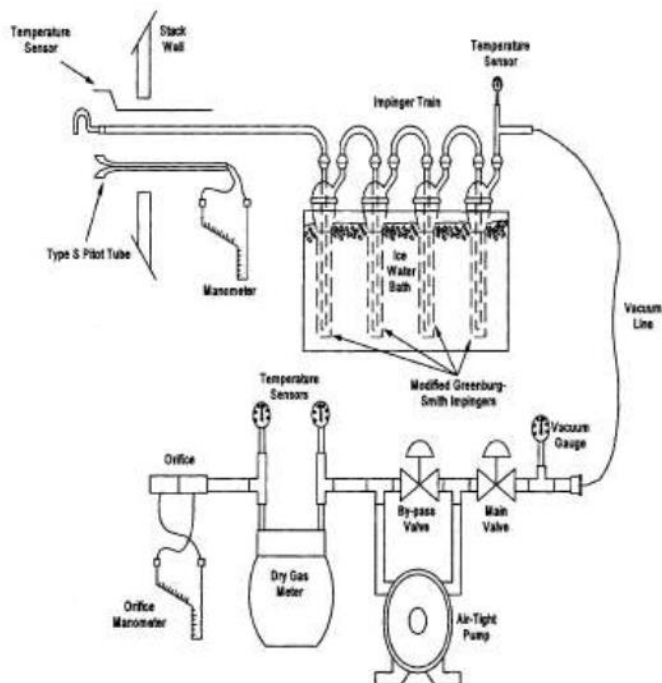
De methode is toepasbaar voor de bepaling van formaldehyde van stationaire bronnen in de minerale wolindustrie en wol-glasvezelindustrieën.

2.3.3. MEETBEREIK

Formaldehyde kan gedetecteerd worden in concentraties van $8,8 \times 10^{-10}$ lbs/cu ft (11,3 ppbv) tot $1,8 \times 10^{-3}$ lbs/cu ft (23000000 ppbv) bij standaardcondities bij een bemonsteringsduur van 1 uur waarbij ongeveer 30 cu ft (= 0,85 m³) bemonsterd wordt.

2.3.4. MONSTERNEMINGSOPSTELLING

Het afgas wordt bemonsterd via een borosilicaatglas of kwarts liner zonder filter die op een temperatuur van 120 °C ± 14°C gehouden wordt. Daarna passeert het afgas doorheen minstens 4 impingers (1^{ste}, 3^{de} en 4^{de} volgens het gemodificeerde Greenburg-Smith design en de 2^{de} impinger met een standaard tip), een onderdrukmeter, pomp en gasmeter.



Figuur 7: Monsternemingsopstelling voor formaldehyde volgens EPA method 316

2.3.5. MONSTERNEMINGSSTRATEGIE

De gasvormige en stofvormige pollutanten worden isokinetisch vanuit het afgaskanaal bemonsterd. Er wordt geen filter tijdens de monsterneming gebruikt.

2.3.6. MOGELIJKE INTERFERENTIES

Sulfiet en cyanide aanwezig in de oplossing zijn interferenten voor de pararosanilinemethode.

2.3.7. ANALYSEPROCEDURE

Als analysemethode wordt de gemodificeerde pararosanilinemethode gebruikt die beschreven wordt in EPA methode 316: het formaldehyde in het staal reageert met zure pararosaniline en met natriumsulfiet tot vorming van een paars chromofoor. De intensiteit van de purpere kleur wordt spectrofotometrisch gemeten en is een precieze en accurate maat voor de formaldehydeconcentratie in het staal.

Alle verdunningen voor bereiding van de formaldehyde-ijklijn worden in deze procedure gravimetrisch aangemaakt maar er kan eveneens volumetrisch gewerkt worden mits afdoende kalibratie van het volumetrisch materiaal.

→ Reagentia en verdunningen

Pararosaniline-oplossing

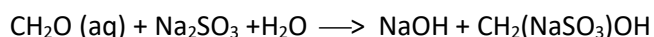
- 0,16 g pararosaniline (vrije base, min 95%) afwegen en naar een 100 ml maatkolf overbrengen
- spoel de wanden van de maatkolf met water (minder dan 25 ml!)
- voeg 20 ml geconcentreerd HCl toe
- de maatkolf met roerder gedurende 4 u op een roerplaat plaatsen
- de oplossing aanlengen tot 100 ml met gedeïoniseerd water

Deze oplossing is gedurende enkele maanden stabiel als ze goed afgesloten bij kamertemperatuur bewaard wordt.

Formaldehyde 37% in water

Pipetteer exact 2,70 ml van de 37% formaldehydeoplossing in een 1000 ml maatkolf die reeds voor de helft met water gevuld is en leng vervolgens tot aan de maatstreep aan met water. Deze oplossing bevat 1000 µg/ml formaldehyde en wordt gebruikt voor bereiding van de formaldehyde werkstandaarden. De oplossing is gedurende één jaar stabiel als ze goed wordt afgesloten met parafilm en bij kamertemperatuur bewaard wordt.

De exacte concentratie van de fles kan indien nodig bepaald worden volgens de Na₂SO₃-methode beschreven door Walker J. F. Deze methode is gebaseerd op de kwantitatieve vrijstelling van NaOH als formaldehyde met Na₂SO₃ reageert tot vorming van het formaldehyde-bisulfiet additieproduct:



Het gevormde NaOH wordt vervolgens getitreerd met HCl.

Reagentia voor de titratie van de formaldehyde 37% oplossing

1M Na₂SO₃

los 126 g watervrij zout in voldoende ultrapuur water op en leng aan tot 1 l

Ethanol 50%

Breng 62,5 ml ethanol 96% in een beker en voeg 57,5 ultrapuur water toe.

Thymolfthaleïne-indicator

Los 0,1 g indicator op in ethanol 50% (aanlengen tot 100 ml).

HCl-1M

Bijvoorbeeld bereid vanuit een aangekochte titrisol-oplossing

Titratie-procedure

Breng 50 ml van de 1M Na₂SO₃-oplossing in een 500 ml-erlenmeyer; voeg enkele druppels thymolfthaleïne-indicator toe totdat de oplossing blauw kleurt; voeg zorgvuldig enkele druppels van de HCl 1M oplossing toe totdat de oplossing terug ontkleurt.

Maak een verdunning van de 37% formaldehyde-oplossing: weeg nauwkeurig ± 6 g oplossing af in een 100 ml-maatkolf en leng aan tot de maatstreep met ultrapuur water.

Voeg nauwkeurig 25 ml van de verdunde formaldehyde-oplossing toe aan de Na_2SO_3 -oplossing.

Titreer het resulterende mengsel met de HCl 1M-oplossing. 1 ml zuur komt overeen met 0,03003 g formaldehyde in het mengsel.

Herhaal deze procedure minstens 3 keer.

Het werkelijk percentage van de $\pm 37\%$ formaldehydeoplossing wordt berekend:

$$\% \text{ formaldehyde} = \frac{\frac{\text{Molariteit HCl}}{1000} \times \text{ml HCl} \times \text{MM formaldehyde}}{m}$$

met:

MM formaldehyde: molecuulmassa formaldehyde
 ml HCl: aantal ml van de HCl 1M-oplossing gebruikt ter titratie van het staal
 m: gewicht (g) van de $\pm 37\%$ oplossing aanwezig in het getitreerde deelstaal

De massa m van de 37% oplossing aanwezig in het deelstaal is gelijk aan:

$$m = \frac{m1 \times 25}{100}$$

Met m1: gewicht in g van de 37% formaldehyde-oplossing in de 100 ml-kolf gebracht voor aanmaak van de verdunde oplossing

Werkoplossing voor aanmaak van de ijklijn

Vanuit de formaldehyde-stockoplossing wordt gravimetrisch een verdunning 1/10 aangemaakt. Deze oplossing bevat 100 mg formaldehyde per 1000 g oplossing.

Formaldehyde-verdunningen voor bereiding van de ijkcurve

Alle verdunningen vanuit de werkoplossing van 100 mg/1000 g worden aangemaakt in ultrapuur water en worden bij iedere analysereeks vers bereid:

- | | | |
|----|------------------------------|-------------------------------|
| 1) | 250 μl in 100 ml | = 0,25 mg/1000 g formaldehyde |
| 2) | 500 μl in 100 ml | = 0,50 |
| 3) | 1000 μl in 100 ml | = 1,0 |
| 4) | 2000 μl in 100 ml | = 2,0 |
| 5) | 1500 μl in 50 ml | = 3,0 |

De gepipetteerde hoeveelheden formaldehyde-werkoplossing en de totale gewichten oplossing worden gewogen voor de berekeningen van de werkelijke concentraties.

Na₂SO₃-oplossing

0,1 g Na₂SO₃ watervrij afwegen in een 100 ml-maatkolfje en aanlengen met ultrapuur water tot 100 ml (eveneens wegen).

De Na₂SO₃-oplossing moet op dezelfde dag van de analyses bereid worden.

Bereiding ijklijn voor fotometrie

De aanmaak van de ijklijn voor de spectrofotometer gebeurt als volgt:

2,5 ml van de standaardoplossingen 1) tem 5) of van blanco ultrapuur water in een 10 ml-proefbuis pipetteren

+ 250 µl van de pararosaniline-oplossing

30 seconden mengen met een vortex*-toestel

+250 µl van de Na₂SO₃-oplossing

30 seconden mengen met een vortex*-toestel

60 minuten laten staan

*vortex = een fenomeen met de structuur van een wervelende beweging

De metingen met de spectrofotometer worden uitgevoerd bij een golflengte van 570 nm. De spectrofotometer werd bij de validatietesten op nul geregeld met 2 cuvetten (1 cm padlengte) gevuld met ultrapuur water. Een andere mogelijkheid bestaat erin om de spectrometer op nul te regelen met twee blanco's van de ijklijn. In het laatste geval gaat de ijklijn door nul. In dit laatste geval moeten twee blanco's simultaan met de ijkstandaarden worden aangemaakt.

Bereiding van de stalen

De stalen worden eventueel voorverdund en vervolgens simultaan met de ijklijn op eenzelfde manier geprepareerd (zie hierboven).

2.4. EPA 0011

2.4.1. MEETPRINCIPE

Gasvormige en deeltjesgebonden polluenten worden isokinetisch bemonsterd in waterige zure 2,4-dinitrofenylhydrazine (2,4-DNPH). Het formaldehyde dat in de emissie aanwezig is, reageert met het 2,4-DNPH tot vorming van formaldehyde-dinitrofenylhydrazon. Het dinitrofenylhydrazon derivaat wordt geëxtraheerd, van solvent gewisseld, geconcentreerd en met HPLC geanalyseerd volgens Method 8315.

Bereiding van waterige zure 2,4-DNPH:

Een 8 L container wordt op een magneetroerder onder een afzuigkap half gevuld met organisch-vrij water. Met behulp van een maatcilinder wordt 1,4 liter geconcentreerd HCl traag en roerend aan het water toegevoegd. Weeg DNPH-kristallen tot op 0,1 g af en voeg die toe aan de zuuroplossing:

Hoeveelheid vocht in DNPH	Vereist gewicht per 8 L oplossing
10 gewichts%	36 g
15 gewichts%	38 g
30 gewichts%	46 g

De 8 l container wordt verder met organisch-vrij water tot aan de maatstreep aangevuld en er dient 's nachts te worden geroerd. Als alle DNPH-kristallen zijn opgelost, dan wordt extra DNPH toegevoegd en er wordt nog 2 uur geroerd. Er wordt doorgegaan met het toevoegen van DNPH en extra roeren totdat de oplossing verzadigd is (aanwezigheid van zichtbare kristallen). De DNPH-oplossing wordt door middel van vacuümfiltratie gefilterd. Binnen 5 dagen voor gebruik dient de waterige zure oplossing geëxtraheerd te worden met methyleenchloride gevolgd door cyclohexaan.

2.4.2. TOEPASSINGSGEBIED

De methode is toepasbaar voor de bepaling van de destructie- en verwijderingsefficiëntie van volgende analieten:

- Formaldehyde
- Acetaldehyde
- Acetofenon
- Isoforon
- Propionaldehyde

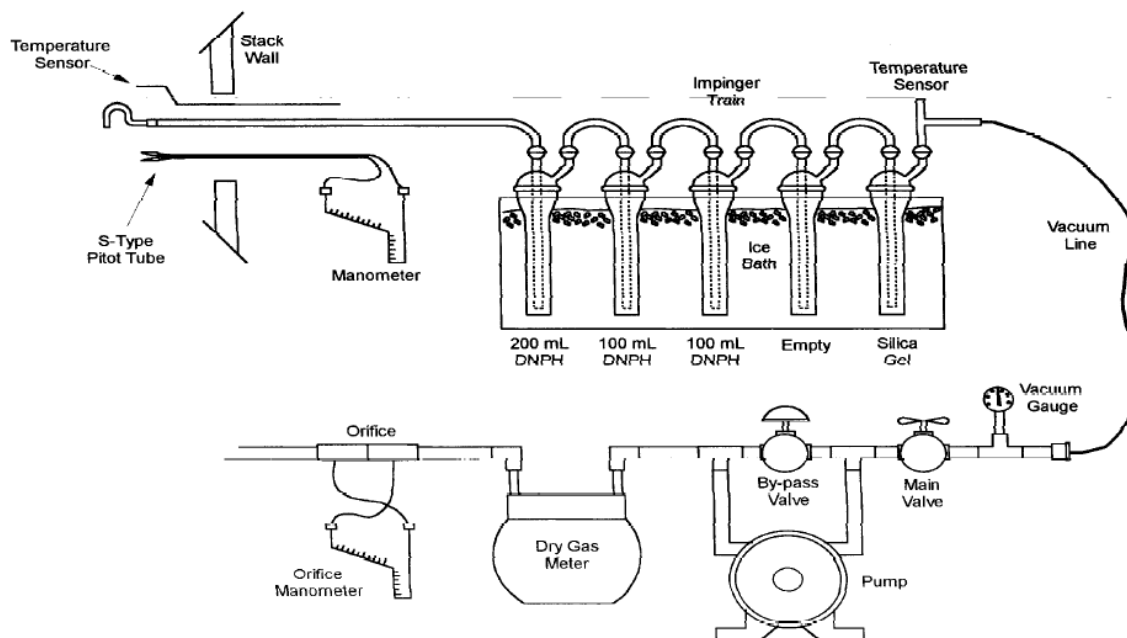
De methode is waarschijnlijk eveneens toepasbaar voor andere aldehyden en ketonen, maar is niet toepasbaar voor de bepaling van quinon, acroleïne, methyl ethyl keton en methyl isobutyl keton.

2.4.3. MEETBEREIK

De detectielimiet voor een 849 liter staal over een 1 uur bemonsteringsperiode bedraagt 90 ppb (121 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) voor formaldehyde.

2.4.4. MONSTERNEMINGSOPSTELLING

De monsternemingsopstelling wordt in Figuur 8 weergegeven. Het afgas wordt bemonsterd via een borosilicaatglas of kwarts liner zonder filter (maximum temperatuur van maximum $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$). Daarna passeert het afgas doorheen minstens 5 impingers (1ste, 3^{de}, 4^{de} en 5^{de} volgens het gemodificeerde Greenburg-Smith design en de 2^{de} impinger met een standaard tip), een onderdrukmeter, pomp en gasmeter.



Figuur 8: Monsternemingsopstelling voor aldehyden en ketonen volgens EPA Method 0011

2.4.5. MONSTERNEMINGSSTRATEGIE

De gasvormige en stofvormige pollutanten worden isokinetisch vanuit het afgaskanaal bemonsterd. Er wordt geen filter tijdens de monsterneming gebruikt.

2.4.6. MOGELIJKE INTERFERENTIES

Een decompositieproduct van 2,4-DNPH namelijk 2,4-dinitroaniline, kan een interferent zijn bij de analyse indien de concentraties hoog zijn. Het 2,4-dinitroaniline kan bij de HPLC condities die bij de analyse gebruikt worden, met het 2,4-dinitrofenylhydrazon van formaldehyde coëlueren.

Hoge concentraties van sterk oxiderende verbindingen, vooral aceton, dat (bijna) dezelfde retentietijd heeft dan het dinitrofenylhydrazon van formaldehyde en eveneens bij 360 nm absorbeert, zullen bij de analyse interfereren.

Formaldehyde-, aceton-, en 2,4-dinitroanilinecontaminatie van het waterige zure 2,4-DNPH-reagens komt regelmatig voor. Het reagens mag maximum 5 dagen voor gebruik ten velde bereid worden en

moet voor en na de monsterneming in een zuivere omgeving bewaard worden om blanco-problemen te beperken.

Dimethylolurea zorgt voor een lichtpositieve interferentie.

Hexamethyleentetramine en paraformaldehyde interfereren sterk met de bepaling van formaldehyde.

Tolualdehyde interfereert met de bepaling van acetofenon aangezien ze chromatografisch coëlueren.

Hoge NO₂-concentraties in de gasstroom kunnen interfereren door het reagens op te gebruiken.

2.4.7. ANALYSEPROCEDURE

Het gehele naar het laboratorium teruggestuurde staal wordt geëxtraheerd met methyleenchloride en het methyleenchloride-extract wordt naar een bekend volume gebracht. Vervolgens wordt een solventwissel van een deel van het methyleenchloride-extract uitgevoerd en wordt het extract geconcentreerd of verdund indien nodig. In de EPA 8315 worden vloeistofchromatografische omstandigheden beschreven die het mogelijk maken om verschillende carbonylverbindingen te scheiden en bij 360 nm in het extract te meten.

HOOFDSTUK 3. RESULTATEN LABORATORIUM VALIDATIE-TESTEN

De DNPH-meetmethode conform de draft Technische specificatie (TS) die bij opstart van deze studie binnen CEN/TC 264/WG 40 in ontwikkeling was (zie 2.1), werd onder laboratoriumcondities vergeleken met de huidige compendiummeetmethode voor formaldehyde LUC/III/004. Hierbij werd na de bemonstering in water DNPH-reagens voor derivatisering toegevoegd en vond daarna een HPLC-analyse plaats. In de loop van 2021 werd deze technische specificatie finaal als CEN/TS 17638 gepubliceerd.

Volgende prestatiekenmerken werden voor beide meetmethoden bepaald:

- Herhaalbaarheid/juistheid bij ± 20 mg formaldehyde/Nm³dr en resp. 0 en $\pm 30\%$ vocht in de gasstroom; tijdens deze testen werd een aanzuigdebiet van ongeveer 5 l/min ingesteld
- Reproduceerbaarheid/juistheid bij drie verschillende formaldehydeconcentraties (resp. ± 2 , 20 en 60 mg formaldehyde/Nm³); droge gasstroom.
- Interferenties (SO₂, NO₂, NH₃, acetaldehyde)

Voor de bepaling van de reproduceerbaarheid/juistheid bij verschillende concentraties en de test van mogelijke interferenten werd het aanzuigdebiet omwille van twee redenen verlaagd van 5 naar 2 l/min:

- bij de testen van de meetmethode LUC/III/004 in 2003^{vii} bij een aanzuigdebiet van ongeveer 5 l/min werd nog ongeveer 10% formaldehyde in de tweede wasfles gemeten. Huidige normen stellen dat minimum 95% van de totale hoeveelheid van een component in de eerste wasfles aanwezig moet zijn.
- De draft technische specificatie die binnen CEN/TC 264/ WG 40 in ontwikkeling is, schrijft een aanzuigdebiet van 1,5 – 2,5 l/min voor 250 ml wasflessen voor.

Aangezien de norm VDI 3862 Blatt 2 - waarbij de bemonstering rechtstreeks in een zure 2,4-DNPH-oplossing in acetonitrile gebeurt - in een aantal concurrerende landen wordt toegepast en er indicaties zijn dat deze norm lagere resultaten oplevert, werd de herhaalbaarheid van deze methode bij de algemene emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm³dr) eveneens onderzocht.

Het uitgevoerde validatieschema is weergegeven in bijlage B. Samengevat werden volgende testen uitgevoerd:

- 1. LUC/III/004 (debiet 5 l/min) + DRAFT TS CEN/TC 264/WG40***
 - Juistheid en herhaalbaarheid bij 0% en 30% water in de gasstroom
 - Generatie van een gasstroom met gekende formaldehyde-concentratie (20 mg CH₂O/Nm³dr = algemene EGW)
- 2. LUC/III/004 (verlaging debiet naar 2 l/min!) + DRAFT TS CEN/TC 264/WG40* + VDI 3862 Blatt 2 ****
 - Juistheid en reproduceerbaarheid bij 0% water in de gasstroom
 - Generatie van een gasstroom met gekende formaldehyde-concentraties van resp. 0,1 x EGW, EGW en 3 x EGW (≈ 2 , 20 en 60 mg CH₂O/Nm³dr)

- Interferenties (resp. 20 ppm SO₂, NO₂, NH₃ en acetaldehyde in de gasstroom)

* draft TS: bemonstering in water + toevoegen derivatiseringsreagens na de monsterneming;

** DNPH-methode volgens VDI 3862 Blatt 2 (bemonstering rechtstreeks in 2,4-DNPH) slechts beperkt opgenomen in het onderzoek)

Een overzicht van de belangrijkste aspecten (monsternemingsinstellingen, absorptievloeistof en toegepaste analysemethoden) van ieder van deze methoden, is in Tabel 5 weergegeven.

De generatie-opstelling voor formaldehyde die binnen dit onderzoek gebruikt werd, wordt schematisch weergegeven onder 3.1.

Tabel 5: Overzicht normen die werden meegenomen bij het validatietesten en belangrijkste aspecten

	LUC/III/004 Afgeleid van EPA method 316*	Draft Technische Specificatie (TS) CEN/TC 264/WG40 In 2021 gepubliceerd als CEN/TS 17638	VDI 3862 Blatt 2 (DNPH-methode)
Absorptievloeistof	water	water	2,4 zure DNPH in acetonitrile
Hoeveelheid absorptievloeistof	75 à 100 ml/WF	250 ml WF: 75 à 100 ml/WF 100 ml WF: 30 ml/WF	20 ml/wasfles
Type wasflessen (WF) validatie	Glazen wasfles zonder frit, met insteekstuk (zie bijlage C), volume 250 ml	Wasflessen met of zonder frit, volume 100 of 250 ml (bij hoge watergehaltes)	wasflessen met frit*** Volume 100 ml
Aantal wasflessen gevuld met absorptievloeistof	minimum 2	minimum 2	minimum 2
Aanzuigdebiet	5 l/min**	Volume WF 250 ml: 1,5 – 2,5 l/min Volume WF 100 ml: 0,5 – 2 l/min	0,5 l/min
Gebruik filter?	Ja, op 120°C	Ja, op 120 tot 130°C	Zeker bij hoge stofgehaltes
Stappen na monsterneming (extractie, zuivering, ...)	Neen, enkel analyse	Neen, enkel analyse	Neen, rechtstreekse injectie bij analyse
Analysemethode	Fotometrie Pararosaniline-methode	4 analysemethoden toegelaten (3 fotometrie en 1 HPLC) In deze studie toegepast: UPLC (DNPH-methode)	HPLC

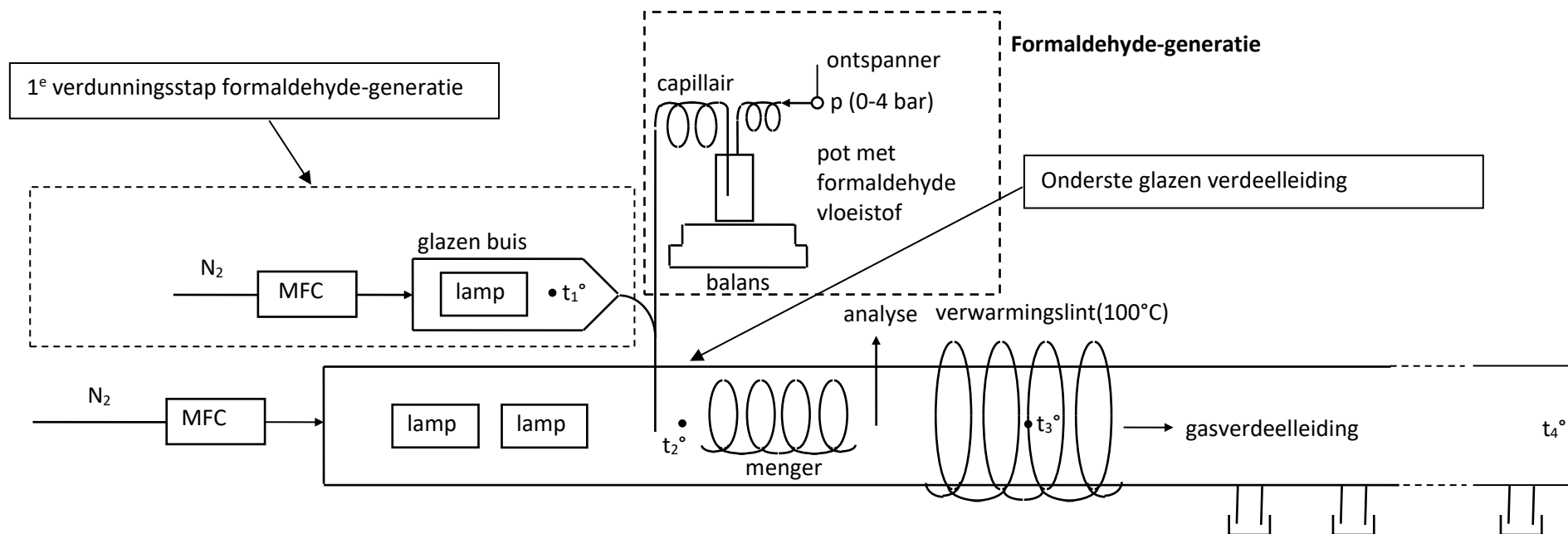
Blauwe tekst: in deze studie toegepast

* LUC/III/004 verschilt t.o.v. EPA methode 316 door het gebruik van een filter bij een gecontroleerde temperatuur (120°C); EPA methode 316 schrijft geen filter voor (gas + eventueel aanwezige deeltjes worden in de absorptievloeistof bemonsterd)

** debiet volgens huidige LUC-methode; tijdens de reproduceerbaarheidstesten werd het debiet naar 2 l/min verlaagd, naar analogie met de methode volgens de draft TS

*** Bij alle laboratoriumtesten in dit onderzoek werden borosilicaatglazen 250 ml impingers met insteekstuk zonder frit gebruikt (zie schets in bijlage C), ook bij de methode volgens de VDI 3862 Blatt 2 die normaal wasflessen met frit voorschrijft.

3.1. GENERATIE-OPSTELLING VOOR FORMALDEHYDE



Een metalen reservoir wordt gevuld met een verdunde oplossing vanuit een aangekochte formaldehyde oplossing van Merck min. 37% pro analyse gestabiliseerd met ca. 10% methanol ACS, Reag. Ph Eur 1 * 1 l (1.04003.1000 – Lotnummer K50921303901). Deze formaldehyde-oplossing werd voor gebruik gesteld ten opzichte van een aangekochte Titrisol® HCl 1 N oplossing. De werkelijke concentratie bepaald via het stellen bedraagt 36,9%.

Dit metalen reservoir met verdunde formaldehyde-oplossing wordt voor de dosering van formaldehyde op druk gezet. Via een capillaire buis komt de vloeistof in de vernauwde uitgang van de generator. Het reservoir met de formaldehyde-oplossing bevindt zich op een analytische balans (MIE-ILU-292) die continu de gewichtsafname op een PC kan registreren. De druk in het reservoir, de inwendige diameter en de lengte van het capillair zijn bepalend voor de formaldehyde-afgifte. De stikstofdruk in de houder wordt geregeld door een nauwkeurige ontspanner (Bellofram: 0-4 bar). Het verdunningsgas naar de generator wordt gedoseerd met een massadebietregelaar. Dit debiet moet liggen tussen 35 en 100 l/min en is steeds verwarmd op $(100 \pm 10)^\circ\text{C}$. De temperatuursmeting is slechts indicatief en wordt jaarlijks gecontroleerd bij bedrijfstemperatuur (100°C) aan de hand van een referentiethermometer. De afwijking mag maximaal 5°C bedragen. Een 2de verdunning kan eveneens plaatsvinden in de onderste glazen buis. De temperatuur van het verdunningsgas wordt manueel geregeld met behulp van een dimmer (100-1000W).

De dosering van formaldehyde-oplossing gebeurt door regeling van de druk in het reservoir op de balans met behulp van een nauwkeurige en stabiele ontspanner. Het volumetrisch debiet doorheen een capillair wordt beschreven door de wet van Poiseuille (laminaire vloeistofstroming):

$$Q_v = \frac{\delta p \times \pi \times r^4}{8 \times N \times l}$$

met	δp :	drukval over het capillair (Pa)
	r :	interne straal van het capillair (m)
	l :	lengte van het capillair (m)
	N :	dynamische viscositeit (kg/m.s)
	Q_v :	volumetrisch debiet (m^3/s)

De vloeistofafgifte volgt hier de wet van Poiseuille en is dus afhankelijk van:

- de druk
- de temperatuur
- de vloeistofdichtheid
- de vloeistofviscositeit
- de lengte en inwendige diameter van het capillair

Verdubbeling van de druk betekent dus een verdubbeling van de vloeistofafgifte terwijl een verdubbeling van de lengte van het capillair een halvering betekent van de vloeistofafgifte. De drukmeting (met drukveer of elektronische manometer) is slechts indicatief maar kan wel gebruikt worden voor de keuze van de instellingen. De eigenlijke vloeistofafgifte wordt enkel bepaald met de balans.

De formaldehyde-concentratie in de gasstroom wordt continu opgevolgd met behulp van een FTIR-analyzer (zie Figuur 9).



Figuur 9: FTIR-analyzer voor continue opvolging van de gegenereerde formaldehydeconcentratie

3.2. JUISTHEID EN HERHAALBAARHEID LUC/III/004 EN CEN DRAFT TS BIJ EEN DROGE EN NATTE GASSTROOM EN EEN FORMALDEHYDECONCENTRATIE ROND DE EGW (20 MG/NM³DR)

In juni 2019 werd de juistheid en herhaalbaarheid van twee meetmethodes (bemonstering en analyse) voor formaldehyde bepaald bij een formaldehydeconcentratie van ongeveer 20 mg/Nm³ en resp. 0 en ongeveer 30% water in de gasstroom (zie foto Figuur 10):

- De huidige compendiummeetmethode voor formaldehyde (LUC/III/004 gebaseerd op EPA methode 316) waarbij een bemonstering in water gebeurt, gevolgd door een spectrofotometrische analyse (zie 2.3);
- De CEN/TC 264 draft TS waarbij een bemonstering in water wordt uitgevoerd, na de bemonstering DNPH-reagens wordt toegevoegd en een HPLC (UPLC)-analyse plaatsvindt (zie 2.1)

De droge resp. natte gasstroom met formaldehyde werd in twee reeksen van drie parallelle opstellingen bemonsterd zodat in totaal 6 herhaalmetingen voor de droge en natte gasstroom beschikbaar zijn. De spreiding op de gemiddelde concentratie, uitgedrukt als relatieve standaardafwijking, is een maat voor de herhaalbaarheid van de methoden. Alle metingen werden binnen eenzelfde dag uitgevoerd (zelfde toestel, analist, ...).

Na de bemonstering in water, wordt onmiddellijk 5 ml staal overgebracht naar een glazen 15 ml-recipiënt (bruin glas) en wordt 5 ml van onderstaande DNPH-derivatiseringsoplossing toegevoegd.

Derivatiseringsoplossing

Volgens de TS wordt 400 mg 2,4 dinitrofenylhydrazine (DNPH) opgelost in 4,0 ml 0,5 M zwavelzuur en aangelengd tot 1 liter met acetonitrile (! opmerking: tijdens uitvoering is gebleken dat 2,4-DNPH niet oplost in het zuur, maar dat dit eerst in acetonitrile moet opgelost worden alvorens het zuur toe te voegen).

De waterstalen met formaldehyde worden met fotometrie geanalyseerd conform LUC/III/004, het gedeelte van de stalen dat met 2,4-DNPH gederiviseerd werd, wordt met UPLC geanalyseerd:

- UPLC-systeem Acquity Quatro Premier van Waters uitgerust met een PDA-detector
- Acquity UPLC BEH C18 Column van Waters, 1,7µm particle size, 2,1 mm internal diameter x 50 mm length, 40°C.
- Injectie van 10 µl van het staal
- mobiele fase: 70% water/30% acetonitrile isocratisch, met een debiet van 0,4 ml/min
- Meting bij 360 nm

De gemeten formaldehydeconcentratie ten opzichte van de aangeboden concentratie ('% terugvinding') is een maat voor de juistheid van de methoden.



Figuur 10: Juistheid en herhaalbaarheidstesten formaldehyde juni 2019 (methoden LUC/III/004 en draft TS)

3.2.1. JUISTHEID EN HERHAALBAARHEID LUC/III/004

De resultaten van de juistheid en herhaalbaarheid van LUC/III/004 zijn weergegeven in Tabel 6.

Tabel 6: Juistheid en herhaalbaarheid methode **LUC/III/004** (aanzuigdebiet 5 l/min)

Staalnummer	mg formaldehyde/Nm ³ dr aangemaakt	mg formaldehyde/Nm ³ dr gemeten*	% terugvinding
0% water in de gasstroom			
019LU071	20,4	20,8 ± 0,2	102 ± 1 (0,7% rsd)
019LU072	20,4	21,0 ± 0,0	103 ± 0 (0,1% rsd)
019LU073	20,4	20,8 ± 0,1	102 ± 1 (0,7% rsd)
019LU074	20,7	21,3 ± 0,3	103 ± 1 (1,2% rsd)
019LU075	20,7	21,7 ± 0,0	105 ± 0 (0,1% rsd)
019LU076	20,7	21,1 ± 0,1	102 ± 1 (0,5% rsd)
		Gem	103
		Stddev	1
		%rsd	1
29,4% water in de gasstroom			
019LU077	20,8	21,8 ± 0,2	105 ± 1 (1,0% rsd)
019LU078	20,8	22,2 ± 0,3	107 ± 1 (1,1% rsd)
019LU079	20,8	21,6 ± 0,4	104 ± 2 (2,0% rsd)
019LU080	20,7	21,5 ± 0,4	104 ± 2,0 (1,9% rsd)
019LU081	20,7	22,0 ± 0,3	106 ± 2 (1,5% rsd)
019LU082	20,7	21,1 ± 1,4	102 ± 1 (1,4% rsd)
		Gem	104
		Stddev	2
		%rsd	2

* alle stalen werden in duplo gemeten

3.2.2. JUISTHEID EN HERHAALBAARHEID DRAFT TS CEN/TC 264/WG40

Bij de draft TS die binnen CEN/TC 264/WG40 in ontwikkeling is, wordt de kalibratie uitgevoerd vertrekkend vanuit een 35 tot 40% formaldehydestandaard. Aan alle kalibratiestandaarden alsook aan de stalen wordt vervolgens derivatiseringsreagens (2,4-DNPH) toegevoegd voor omzetting van formaldehyde naar formaldehyde-DNPH (zie ook 2.1.7 voor de aanmaak van dit reagens). Binnen deze validatiestudie werden twee kalibratiecurves opgesteld en vergeleken:

- vanuit een aangekochte formaldehyde oplossing van Merck min. 37% pro analyse gestabiliseerd met ca. 10% methanol ACS, Reag. Ph Eur 1 * 1 l (1.04003.1000 – Lotnummer K50921303901); deze standaard werd voor gebruik eerst gesteld ten opzichte van 1 N HCl Titrisol® - De concentratie na stellen bedraagt 36,9%.
- vanuit een commerciële formaldehyde—2,4-DNPH standaard (= reeds gederiviseerd) TraceCERT®Sigma Aldrich (product no. 56677)

De stalen werden met elk van beide kalibratiecurves uitgerekend. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 7.

Als onafhankelijke QC-standaard wordt zowel bij spectrofotometrische analyse als bij UPLC een formaldehydestandaard van Sigma-Aldrich (referentie ICS045-100 ml) meegenomen. Deze QC-standaard heeft een formaldehydeconcentratie van $1002 \pm 17,9$ (k=2) µg/ml.

De resultaten van de stalen die met de ijkcurve vanuit de 36,9% formaldehydestandaard berekend werden zijn vergelijkbaar met de resultaten van de stalen die met de ijkcurve vanuit de commerciële formaldehyde DNPH standaard bereid werden (zie Tabel 7). Er kan dus gesteld worden dat beide kalibratie-werkwijzen vergelijkbare resultaten opleveren. Bij volgende analyses wordt de werkwijze toegepast die VITO bij routine-analysen toepast (= ijkcurve vanuit een commerciële formaldehyde DNPH-standaard).

Tabel 7: Herhaalbaarheid DNPH methode conform **draft TS CEN/TC 264/WG 40** (aanzuigdebiet 5 l/min)

Staalnummer	mg formaldehyde/Nm ³ dr aangemaakt	mg formaldehyde/Nm ³ dr gemeten ijkcurve conform draft TS (derivatisatie standaarden)	mg formaldehyde/Nm ³ dr gemeten ijkcurve vanuit een commerciële standaard	% terugvinding t.o.v. aanmaak ijkcurve conform draft TS (derivatisatie standaarden)	% terugvinding t.o.v. aanmaak ijkcurve vanuit een commerciële standaard
Droge gasstroom					
019LU071	20,4	19,8 ± 0,5 (2,4%rsd)	19,5 ± 0,4 (1,8% rsd)	97 ± 2* (2% rsd)	96 ± 2* (2% rsd)
019LU072	20,4	20,2	20,0	99	98
019LU073	20,4	20,2	19,8	99	97
019LU074	20,7	20,2	19,8	98	96
019LU075	20,7	20,9	20,5	101	99
019LU076	20,7	20,0	19,7	97	95
	Gem			98	97
	Stddev			2	2
	%rsd			2	2
Gasstroom met 29,4% water					
019LU077	20,8	20,6	20,3	99	97
019LU078	20,8	21,2	20,8	102	100
019LU079	20,8	19,3 ± 1,6 (8,1%rsd)	19,0 ± 1,5 (8,1%rsd)	93 ± 8* (8% rsd)	91 ± 7* (8% rsd)
019LU080	20,7	21,0	20,6	102	100
019LU081	20,7	21,2	20,9	103	101
019LU082	20,7	20,8 ± 0,3 (1,5% rsd)	20,4 ± 0,3 (1,5% rsd)	100 ± 1* (1%rsd)	99 ± 1* (1% rsd)
	Gem			100	98
	Stddev			4	4
	%rsd			4	4

* een aantal stalen werden in duplo gederiviseerd en geanalyseerd

3.2.3. OVERZICHT EN CONCLUSIES

In Tabel 8 zijn de resultaten opgenomen van de juistheid en herhaalbaarheid van de huidige compendiummethode voor formaldehyde en de DNPH-methode conform de draft TS CEN/TC 264/WG 40 voor formaldehyde. De monsterneming voor beide methoden werd gecombineerd en na de bemonstering werd het staal voor analyse opgesplitst:

- Een deel werd rechtstreeks (of na de gepaste verdunning) geanalyseerd met fotometrie conform LUC/III/004
- Van ieder staal werd 5 ml gederiviseerd met 5 ml 2,4-DNPH reagens en met UPLC geanalyseerd (= DNPH-methode vanuit de draft TS)

Tabel 8: Overzicht van de resultaten van de juistheid en de herhaalbaarheid van de methode LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de DRAFT TS die binnen CEN/TC 264/WG 40 in ontwikkeling is

	% (terugvinding ± stdev) formaldehyde t.o.v. aanmaak %rsd		
Aangeboden gasstroom	LUC/III/004	DRAFT TS KAL 1	DRAFT TS KAL 2
Droge gasstroom ≈ 20 mg CH ₂ O/Nm ³ dr	103 ± 1 1% rsd	98 ± 2 2% rsd	97 ± 2 2%rsd
Natte gasstroom (29,4% water) ≈ 20 mg CH ₂ O/Nm ³ dr	104 ± 2 2%rsd	100 ± 4 4%rsd	98 ± 4 4%rsd

Stdev: standaardafwijking

%rsd: % relatieve standaardafwijking (= stdev/gem*100%)

KAL 1: ijkcurve conform de draft TS bereid vanuit een gestelde 37% formaldehyde-oplossing (Merck ref. nr. 1.04003.1000); 7 kalibratiestandaarden tussen 30 µg/l en 2600 µg/l formaldehyde werden aangemaakt. 5 ml kalibratiestandaard (of staal) werd met 5 ml 2,4 DNPH reagens gederiviseerd. De standaarden worden zodus een factor 2 verdund (5 ml standaard + 5 ml reagens), de stalen in totaal een factor 20 (nog extra verdunningsfactor 10).

KAL 2: ijkcurve bereid vanuit een commerciële formaldehyde-2,4-DNPH standaard (TraceCERT® Sigma Aldrich product no. 56677); 7 kalibratiestandaarden tussen 2 µg/l – 1500 µg/l, 5 ml staal (of QC) wordt gederiviseerd met 5 ml 2,4 DNPH reagens; de standaarden worden onverdund geanalyseerd, de stalen worden 20 keer verdund

Volgende conclusies kunnen getrokken worden uit testen van juistheid en herhaalbaarheid van de methode LUC/III/004 en de draft TS:

- Beide toegepaste kalibratiemethoden bij UPLC – vanuit een formaldehyde 35 à 40% fles of vanuit een commercieel aangekochte formaldehyde-2,4-DNPH standaard (reeds gederiviseerd) leveren vergelijkbare resultaten op

- Er is geen significant verschil tussen de juistheid van de meetmethoden in een natte ten opzichte van een droge gasstroom.
- Goede terugvindingen rond 100% worden bekomen. Bij deze testen werden beide wasflessen na de monsterneming samengevoegd en als één staal geanalyseerd
- Goede herhaalbaarheid in de droge en natte gasstroom (maximum 4%rsd), iets grotere spreiding in de natte gasstroom ten opzichte van de spreiding in de droge gasstroom

3.3. JUISTHEID EN REPRODUCEERBAARHEID LUC/III/004, DRAFT TS EN VDI 3862 BLATT 2 BIJ VERSCHILLENDE CONCENTRATIES FORMALDEHYDE

De juistheid en reproduceerbaarheid van de compendiummethode voor formaldehyde LUC/III/004 en de draft TS werd bepaald bij 3 concentratieniveaus: bij 0,1 x EGW (2 mg CH₂O/Nm³dr), bij de EGW (20 CH₂O/Nm³dr) en bij 3 x EGW (60 CH₂O/Nm³dr). Bij beide methoden wordt water als absorptievloeistof gebruikt, bij LUC/III/004 wordt formaldehyde in de absorptievloeistof na de monsterneming fotometrisch geanalyseerd, bij de draft TS wordt na de monsterneming 2,4-DNPH derivatiseringsoplossing toegevoegd en worden de stalen met UPLC geanalyseerd. Het verschil met de herhaalbaarheidstesten (zie 3.2) bestaat erin dat de monsternemingen over verschillende dagen gespreid werden. Per concentratieniveau werden in totaal 8 monsternemingen (2 x 4 monsternemingstreinen parallel) uitgevoerd. De twee bemonsteringsreeksen per concentratie vonden telkens plaats op twee verschillende dagen. Aangezien er geen significant verschil bestond tussen de bemonsteringen van een droge en natte gasstroom met formaldehyde, werd bij de reproduceerbaarheidstesten geen water aan de gasstroom toegevoegd.

Daarnaast werd de mogelijke interferentie van een aantal componenten nagegaan. In verschillende testen werd resp. 20 ppm SO₂, NO₂, NH₃ en acetaldehyde aan de gasstroom toegevoegd.

De normmethode VDI 3862 Blatt 2 werd eveneens beperkt opgenomen in het onderzoek. Bij deze methode gebeurt de monsterneming rechtstreeks in 2,4-DNPH, in tegenstelling tot de DNPH-methode vanuit de draft TS waarbij de bemonstering in water gebeurt en pas na de bemonstering 2,4-DNPH derivatiseringsreagens wordt toegevoegd. De reproduceerbaarheid en juistheid van deze methode werd enkel bepaald bij een concentratie rond de emissiegrenswaarde.



Figuur 11: Reproduceerbaarheids- en juistheidstesten voor formaldehyde (methoden LUC/III/004, draft TS en VDI 3862 Blatt 2)

LUC/III/004 schrijft een aanzuigdebiet doorheen de wasflessen voor rond 5 l/min. Om volgende redenen werd het aanzuigdebiet van deze methode tijdens de reproduceerbaarheidstesten van 5 naar 2 l/min verlaagd:

- Bij de testen in 2003 bleek meer dan 5% van de totale hoeveelheid formaldehyde zich in de tweede wasfles te bevinden. Het debiet werd verlaagd om na te gaan of dit een effect op de hoeveelheid formaldehyde in de tweede wasfles heeft
- De draft TS schrijft voor 250 ml-wasflessen een aanzuigdebiet tussen 1,5 en 2,5 l/min voor. Om beide methoden beter te kunnen vergelijken, werd geopteerd voor eenzelfde aanzuigdebiet. Bij beide methoden werd 2 l/min ingesteld.

3.3.1. JUISTHEID EN REPRODUCEERBAARHEID LUC/III/004

De resultaten van de reproduceerbaarheids- en juistheidstesten van methode LUC/III/004 zijn opgenomen Tabel 9, Tabel 10 en Tabel 11.

Tabel 9: Juistheid en reproduceerbaarheid **LUC/III/004** bij 0,1 x EGW (2 mg formaldehyde/Nm³dr) – aanzuigdebiet 2 l/min

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
019LU118 (WF1+2)	2,27	2,14	94	94	
019LU119 (WF1+2)	2,27	2,09	92	92	
019LU120 (WF1+2)	2,27	2,46	109	109	
019LU121 WF1	2,27	2,02	89	89 (96)*	
019LU121 WF2	2,27	<0,8	(7)*		Hoeveelheid 2de WF <RG analyse 0,3 mg/l
019LU130 (WF1+2)	2,24	2,18	97	97	
019LU131 (WF1+2)	2,24	2,06	92	92	
019LU132 (WF1+2)	2,24	2,07	92	92	
019LU133 WF1	2,24	2,00	88	89 (95)*	
019LU133 WF2	2,24	<0,8	(7)*		Hoeveelheid 2de WF <RG analyse 0,3 mg/l
			Gem ± stdev %rsd	94 ± 6 (96 ± 5) 7%rsd (6%rsd)	

* op basis van indicatieve meetwaarde beneden de RG van de analysemethode

Tabel 10: Juistheid en reproduceerbaarheid **LUC/III/004** bij de EGW (20 mg formaldehyde/Nm³dr) – aanzuigdebiet 2 l/min

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
019LU122 (WF1+2)	20,7	20,7	100	100	
019LU123 (WF1+2)	20,7	20,0	97	97	
019LU124 (WF1+2)	20,7	20,5	99	99	
019LU125 WF1	20,7	18,6	90	99	
019LU125 WF2	20,7	1,9	9		9,3
019LU134 (WF1+2)	21,4	21,8	102	102	
019LU135 (WF1+2)	21,4	21,3	100	100	
019LU136 (WF1+2)	21,4	21,6	101	101	
019LU137 WF1	21,4	19,9	93	102	
019LU137 WF2	21,4	1,8	9		8,5
			Gem ± stdev %rsd	100 ± 2 2%rsd	

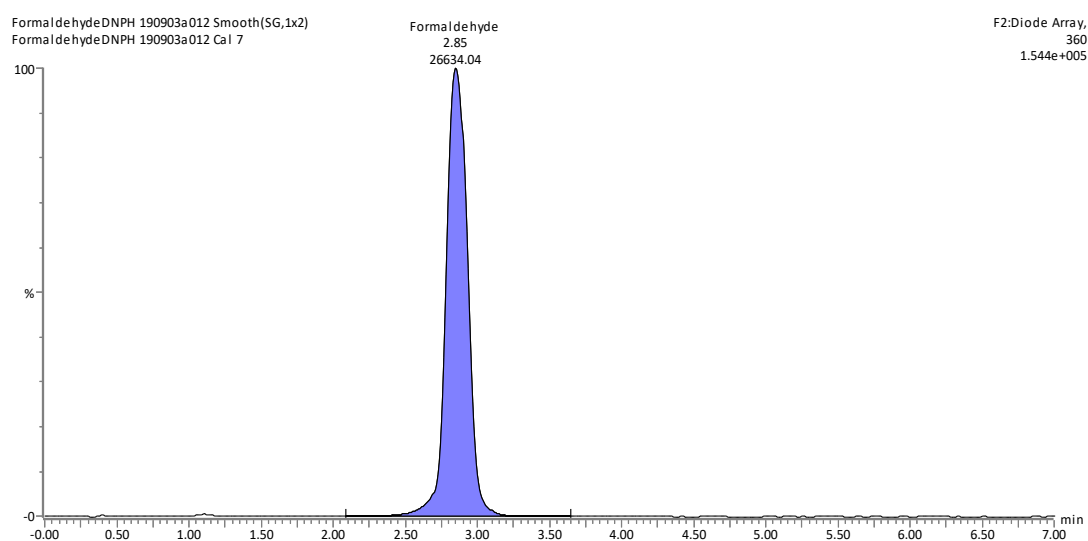
Tabel 11: Juistheid en reproduceerbaarheid **LUC/III/004** bij 3 x EGW (60 mg formaldehyde/Nm³dr) -aanzuigdebiet 2 l/min

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
019LU126 (WF1+2)	58,8	58,4	99	99	
019LU127 (WF1+2)	58,8	57,6	98	98	
019LU128 (WF1+2)	58,8	57,8	98	98	
019LU129 WF1	58,8	52,5	89	99	
019LU129 WF2	58,8	6,0	10		10
019LU138 (WF1+2)	57,9	59,9	103	103	
019LU139 (WF1+2)	57,9	59,1	102	102	
019LU140 (WF1+2)	57,9	59,9	103	103	
019LU141 WF1	57,9	53,6	93	102	
019LU141 WF2	57,9	5,2	9		8,9
			Gem ± stdev %rsd	101 ± 2 2%rsd	

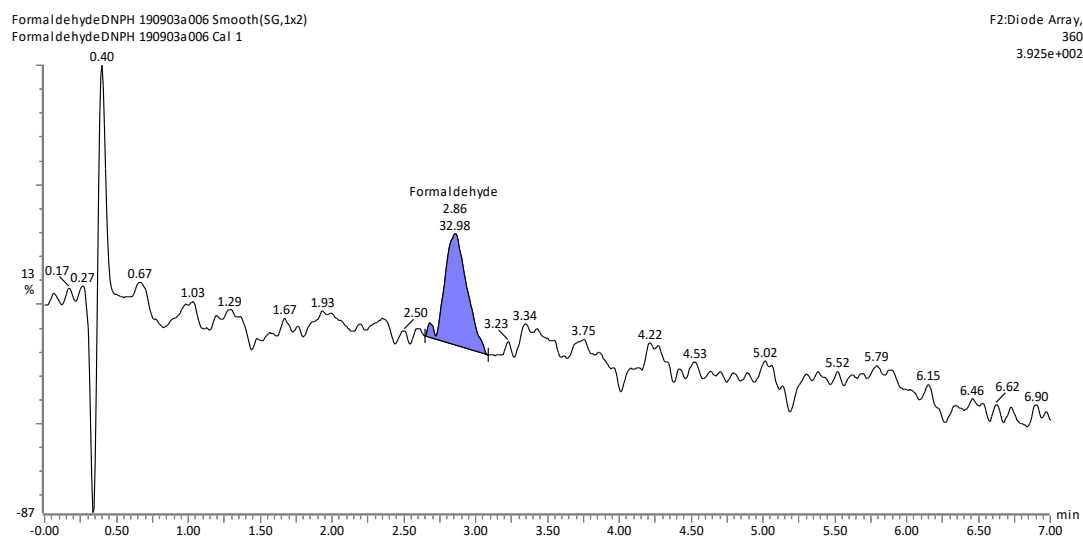
3.3.2. JUISTHEID EN REPRODUCEERBAARHEID DNPH-METHODE VANUIT DE DRAFT TS CEN/TC 264/WG40

De resultaten van de reproduceerbaarheids- en juistheidstesten van de DNPH-methode vanuit de draft technische specificatie die binnen CEN/TC 264/WG 40 in ontwikkeling is, zijn opgenomen in Tabel 12, Tabel 13 en Tabel 14.

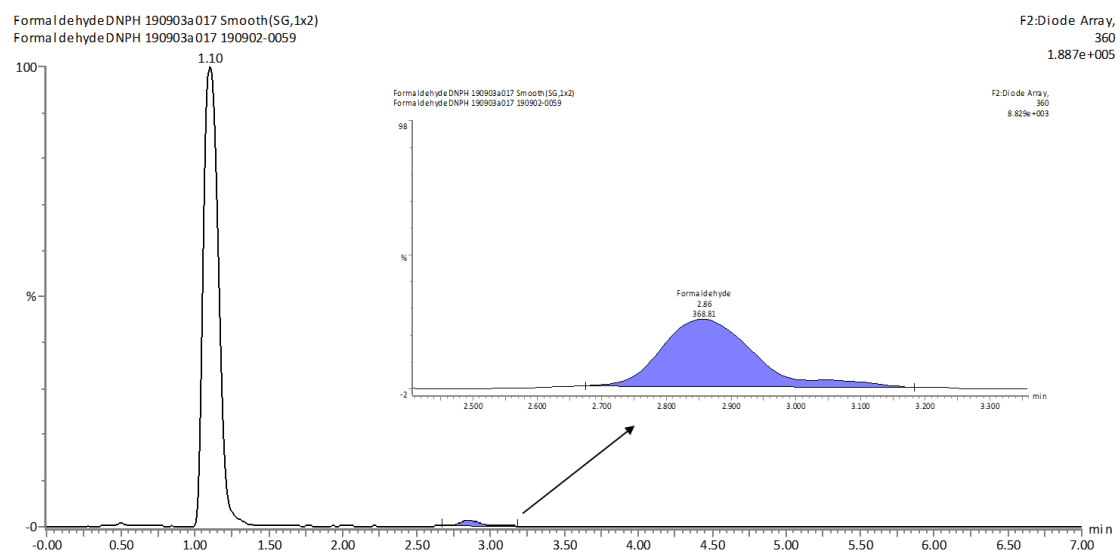
Chromatogrammen van de hoogste en laagste formaldehyde-2,4-DNPH-standaarden zijn resp. weergegeven in Figuur 12 en Figuur 13. Figuur 14 en Figuur 15 geven resp. chromatogrammen van staal 09LU118 (reproduceerbaarheid bij 2 mg/Nm³) en 019LU127 (reproduceerbaarheid bij 60 mg/Nm³).



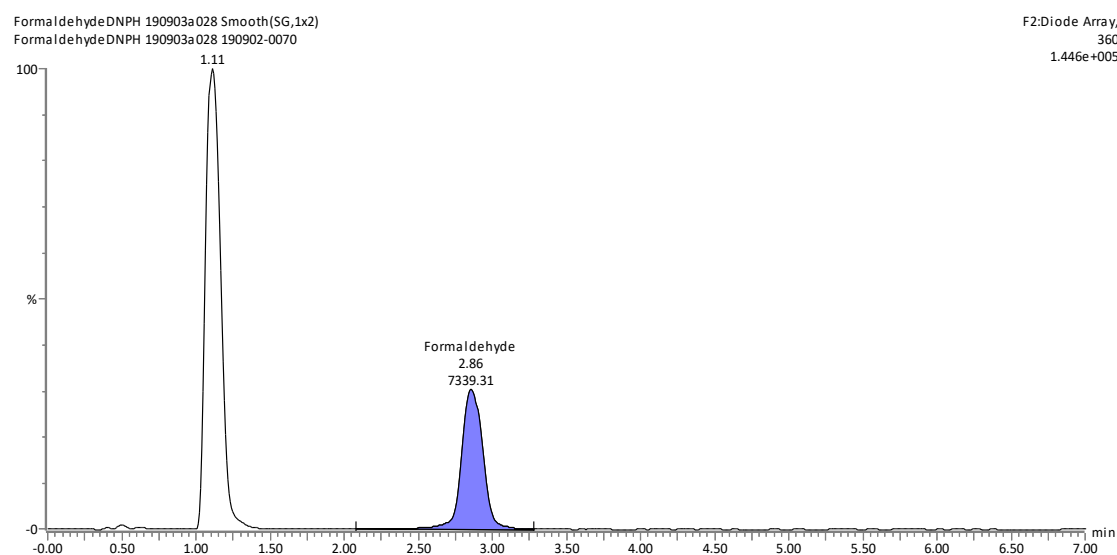
Figuur 12: Chromatogram van de hoogste formaldehyde-standaard van 10 mg/l in water/acetonitrile (1:1)



Figuur 13: Chromatogram van de laagste formaldehyde-standaard van 0,01 mg/l in water/acetonitrile (1:1)



Figuur 14: Chromatogram van staal 019LU118 (reproduceerbaarheid bij 2 mg/Nm³dr) in water/acetonitrile (1:1)



Figuur 15: Chromatogram van staal 019LU127 (reproduceerbaarheid bij 60 mg/Nm³dr) in water/acetonitrile (1:1)

Tabel 12: Juistheid en reproduceerbaarheid **draft TS CEN/TC 264/WG 40** bij 0,1 x EGW (2 mg formaldehyde/Nm³dr) – aanzuigdebiet 2 l/min

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
019LU118 (WF1+2)	2,27	2,29	101	101	
019LU119 (WF1+2)	2,27	2,26	100	100	
019LU120 (WF1+2)	2,27	2,26	99	99	
019LU121 WF1	2,27	2,08	92	105	13
019LU121 WF2	2,27	0,30	13		
019LU130 (WF1+2)	2,24	2,31	103	103	
019LU131 (WF1+2)	2,24	2,17	97	97	
019LU132 (WF1+2)	2,24	2,48	111	111	
019LU133 WF1	2,24	2,04	91	106	14
019LU133 WF2	2,24	0,34	15		
			Gem ± stdev %rsd	103 ± 5 4%rsd	

Tabel 13: Juistheid en reproduceerbaarheid **draft TS CEN/TC 264/WG 40** bij de EGW (20 mg formaldehyde/Nm³dr) – aanzuigdebiet 2 l/min

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σbeide wasflessen	% doorbraak
019LU122 (WF1+2)	20,7	20,4	99	99	
019LU123 (WF1+2)	20,7	19,7	95	95	
019LU124 (WF1+2)	20,7	20,3	98	98	
019LU125 WF1	20,7	18,3	89	98	
019LU125 WF2	20,7	2,0	9,5		9,7
019LU134 (WF1+2)	21,4	20,8	97	97	
019LU135 (WF1+2)	21,4	20,7	97	97	
019LU136 (WF1+2)	21,4	20,8	97	97	
019LU137 WF1	21,4	19,1	89	98	
019LU137 WF2	21,4	1,8	8,5		8,6
			Gem ± stdev %rsd	97 ± 1 1%rsd	

Tabel 14: Juistheid en reproduceerbaarheid **draft TS CEN/TC 264/WG 40** bij 3 x de EGW (60 mg formaldehyde/Nm³dr) – aanzuigdebiet 2 l/min

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
019LU126 (WF1+2)	58,8	57,9	99	99	
019LU127 (WF1+2)	58,8	57,5	98	98	
019LU128 (WF1+2)	58,8	58,6	100	100	
019LU129 WF1	58,8	53,3	91	101	
019LU129 WF2	58,8	5,9	10		10
019LU138 (WF1+2)	57,9	58,4	101	101	
019LU139 (WF1+2)	57,9	55,7	96	96	
019LU140 (WF1+2)	57,9	56,9	98	98	
019LU141 WF1	57,9	51,5	89	98	
019LU141 WF2	57,9	5,0	8,6		8,9
			Gem ± stdev %rsd	99 ± 2 2%rsd	

3.3.3. JUISTHEID EN REPRODUCEERBAARHEID VDI 3862 BLATT 2

De resultaten van de reproduceerbaarheids- en juistheidstesten van de DNPH-methode vanuit de VDI 3862 Blatt 2 (rechtstreekse monsterneming in 2,4-DNPH reagens + HPLC (hier UPLC) analyse na de bemonstering), zijn opgenomen in Tabel 15.

Tabel 15: Juistheid en reproduceerbaarheid DNPH-methode volgens **VDI 3862 Blatt 2** bij de EGW (20 mg formaldehyde/Nm³dr) – aanzuigdebiet 2 l/min

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
019LU142 (WF1+2)	22,8	22,7	100	100	
019LU143 (WF1+2)	22,8	22,2	98	98	
019LU144 (WF1+2)	22,8	22,3	98	98	
019LU145 WF1	22,8	21,8	96	98	
019LU145 WF2	22,8	0,6	2,7		2,8
019LU146 (WF1+2)	22,2	22,6	102	102	
019LU147 (WF1+2)	22,2	21,7	98	98	
019LU148 (WF1+2)	22,2	21,6	98	98	
019LU149 WF1	22,2	21,4	97	99	
019LU149 WF2	22,2	0,5	2		2,3
			Gem ± stdev %rsd	99 ± 1 1%rsd	

3.3.4. OVERZICHT EN CONCLUSIES TESTEN JUISTHEID/REPRODUCEERBAARHEID

De testen van de juistheid en reproduceerbaarheid van compendiummethode LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de draft TS die binnen CEN TC/265/WG 40 in ontwikkeling is, werden op 3 concentratieniveaus (≈ 2 , 20 en 60 mg CH₂O/Nm³dr) uitgevoerd. Bij deze methoden wordt een bemonstering in water als absorptievloeistof toegepast en worden de stalen na bemonstering geanalyseerd met fotometrie (LUC/III/004) of na toevoeging van 2,4-derivatiseringsreagens met UPLC (draft TS). De monsternemingen per concentratie (2 x 4 parallelle monsternemingstreinen) werden over twee dagen gespreid.

De DNPH- methode uit de VDI 3862 Blatt 2 werd slechts beperkt in het onderzoek meegenomen en werd enkel bij een concentratie rond de algemene emissiegrenswaarde (20 mg/Nm³dr) getest. In tegenstelling tot de DNPH-methode vanuit de draft TS gebeurt de bemonstering bij deze VDI-methode rechtstreeks in 2,4-DNPH reagens in plaats van water. Na bemonstering worden de stalen geanalyseerd met UPLC.

Alle resultaten zijn in Tabel 16 samengevat.

De reproduceerbaarheid, uitgedrukt als % relatieve standaardafwijking, is voor alle methoden goed: de rsd's zijn praktisch altijd kleiner dan 3%. Enkel bij de laagste concentratie (2 mg/Nm³) is de spreiding bij de compendiummethode LUC/III/004 iets groter (7%) doordat de concentraties in de absorptie-oplossingen in de buurt van de analytische rapporteergrens (0,3 mg formaldehyde/l) liggen.

De verhoudingen tussen de gemeten en de gegenereerde formaldehydeconcentraties liggen voor de compendiummethode LUC/III/004, de DNPH-methode uit de draft TS en de DNPH-methode volgens de VDI 3862 Blatt 2 rond 100%. Bij deze laatste methode vindt minder doorbraak naar de tweede wasfles plaats.

De hoeveelheid absorptievloeistof van ieder staal wordt door weging bepaald. Aangezien de bemonstering bij de VDI 3862 Blatt 2 plaatsvindt in DNPH in acetonitrile, dient de dichtheid van de stalen in rekening gebracht te worden voor omrekening naar hoeveelheid staal in ml. De dichtheid werd bij deze reeks stalen niet gemeten. Voor de omrekeningen van gewicht naar volume werd bij deze meetreeks gebruikt gemaakt van de dichtheid van acetonitrile van 0,786 g/cm³ (bij 25°C). Dit kan leiden tot een iets grotere onzekerheid.

Bij LUC/III/004 en de DNPH-methode uit de draft TS wordt niet voldaan aan het criterium voor de absorptie-efficiëntie vanuit de draft TS ($\geq 95\%$ in de eerste WF). Rond 10% van de totale formaldehydeconcentratie wordt in de tweede wasfles gemeten. Bij de DNPH-methode uit VDI 3862 Blatt 2 is dit slechts maximum 2,8%.

Tabel 16: Overzicht juistheid en reproduceerbaarheid van de methoden LUC/III/004, DNPH-methode vanuit de draft TS en VDI 3862 Blatt 2

Formaldehyde Concentratie (mg CH ₂ O/Nm ³ dr)	% (terugvinding ± stdev) %rsd			Max. hoeveelheid in tweede WF (% van totale concentratie)		
	LUC/III/004	DNPH Draft TS	DNPH VDI 3862 Blatt 2	LUC/III/004	Draft TS	
2,2 - 2,3	94 ± 6 (96 ± 5)* 7%rsd (6%rsd)*	103 ± 5 4%rsd		Conc WF2 < RG (0,3 mg/l) 7%	14%	
20,7 - 21,4 22,8**	100 ± 2 2%rsd	97 ± 1 1%rsd	99 ± 1 1%rsd	9,3%	9,7%	2,8%
58,8 – 57,9	101 ± 2 2%rsd	99 ± 2 2%rsd		10%	10%	

Stdev: standaardafwijking

%rsd: % relatieve standaardafwijking (= stdev/gem*100%)

*Indicatieve conc beneden de RG (<0,3 mg CH₂O/l) meegerekend

** aangeboden formaldehydeconcentratie bij de reproduceerbaarheidstesten voor de methode volgens DNPH VDI 3862 Blatt 2; deze testen vonden niet simultaan plaats met de reproduceerbaarheidstesten voor de andere twee methoden

3.4. INTERFERENTIES (20 PPM SO₂, NO₂, NH₃ OF ACETALDEHYDE)

Van iedere potentiële interferent werd in verschillende stappen 20 ppm aan de gasstroom toegevoegd. De bemonstering werd telkens met 4 parallelle monsternemingstreinen uitgevoerd. De bemonsteringen werden met water als absorptievloeistof uitgevoerd en na de bemonsteringen werden de stalen voor analyse opgesplitst:

- De stalen werden zonder behandeling geanalyseerd met fotometrie voor methode LUC/III/004
- Aan 5 ml van ieder staal werd in een afzonderlijk recipiënt 5 ml 2,4-DNPH derivatiseringsreagens toegevoegd en na derivatisering worden de stalen geanalyseerd met UPLC

Bij één bemonstering per interferent (stalen 019LU158 – 019LU162 – 019LU166 en 019LU170) werden de twee wasflessen afzonderlijk geanalyseerd om doorbraak te testen, bij de overige bemonsteringen werden de wasflessen samengevoegd en als één staal geanalyseerd.

3.4.1. LUC/III/004

De resultaten van de interferentietesten bij toepassing van de compendiummethode LUC/III/004, zijn opgenomen in Tabel 17 t.e.m. Tabel 20.

Tabel 17: Resultaten van de SO₂-interferentietest bij toepassing van methode LUC/III/004

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
Interferentietest met 20 ppm SO ₂ in de gasstroom					
019LU155 (WF1+2)	22,8	1,6	7,0	7,0	
019LU156 (WF1+2)	22,8	< 1,5	<6,4	<6,4	
019LU157 (WF1+2)	22,8	< 1,5	<6,5	<6,5	
019LU158 WF1	22,8	< 0,7	<3,0	<5,9	Hoeveelheden in beide WF beneden RG analyse (<0,3 CH ₂ O mg/l)
019LU158 WF2	22,8	<0,7	<2,9		

Tabel 18: Resultaten van de NO₂-interferentietest bij toepassing van methode LUC/III/004

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
Interferentietest met 20 ppm NO ₂ in de gasstroom					
019LU159 (WF1+2)	20,8	20,0	96	96	
019LU160 (WF1+2)	20,8	20,3	97	97	
019LU161 (WF1+2)	20,8	20,3	97	97	
019LU162 WF1	20,8	19,1	92	102	10
019LU162 WF2	20,8	2,0	10		
			Gem ± stdev %rsd	98 ± 2 2%rsd	

Tabel 19: Resultaten van de NH₃-interferentietest bij toepassing van methode LUC/III/004

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
Interferentietest met 20 ppm NH ₃ in de gasstroom					
019LU163 (WF1+2)	20,8	20,2	97	97	
019LU164 (WF1+2)	20,8	20,1	97	97	
019LU165 (WF1+2)	20,8	19,8	95	95	
019LU166 WF1	20,8	19,4	93	93 (95)*	
019LU166 WF2	20,8	<0,7 (0,11)*	(1,2)*		(1)*
			Gem ± stdev %rsd	96 ± 2 (96 ± 1) 2%rsd (1%rsd)	

Tabel 20: Resultaten van de acetaldehyde-interferentietest bij toepassing van methode **LUC/III/004**

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
Interferentietest met 20 ppm acetaldehyde in de gasstroom					
019LU167 (WF1+2)	21,1	21,6	102	102	
019LU168 (WF1+2)	21,1	20,8	99	99	
019LU169 (WF1+2)	21,1	21,2	101	101	
019LU170 WF1	21,1	18,5	88	97	
019LU170 WF2	21,1	1,9	8,8		9,2
			Gem ± stdev %rsd	100 ± 2 2%rsd	

3.4.2. INTERFERENTIES DNPH-METHODE VANUIT DE DRAFT TS CEN/TC 264/WG 40 (IN 2021 ALS CEN/TS 17638 GEPUBLICEERD)

De resultaten van de interferentietesten bij toepassing van de DNPH-methode vanuit de DRAFT TS CEN/TC 264/WG 40 zijn opgenomen in Tabel 21 t.e.m. Tabel 24. Bij deze methode wordt een bemonstering in water uitgevoerd en wordt na de bemonstering DNPH-derivatiseringsoplossing aan een deel van het staal toegevoegd waarna de stalen vervolgens met UPLC geanalyseerd worden.

Tabel 21: Resultaten van de SO₂-interferentietest bij toepassing van methode **draft TS CEN/TC 264/WG 40**

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
Interferentietest met 20 ppm SO ₂ in de gasstroom					
019LU155 (WF1+2)	22,8	13,3	58	58	
019LU156 (WF1+2)	22,8	14,4	63	63	
019LU157 (WF1+2)	22,8	14,4	63	63	
019LU158 WF1	22,8	11,2	49	56	
019LU158 WF2	22,8	1,6	7,0		12
			Gem ± stdev %rsd	60 ± 4 6%rsd	

Tabel 22: Resultaten van de NO₂-interferentietest bij toepassing van methode **draft TS CEN/TC 264/WG 40**

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
Interferentietest met 20 ppm NO ₂ in de gasstroom					
019LU159 (WF1+2)	20,8	19,4	93	93	
019LU160 (WF1+2)	20,8	19,8	95	95	
019LU161 (WF1+2)	20,8	19,9	95	95	
019LU162 WF1	20,8	17,9	86	95	
019LU162 WF2	20,8	2,0	9,5		10
			Gem ± stdev %rsd	95 ± 1 1%rsd	

Tabel 23: Resultaten van de NH_3 -interferentietest bij toepassing van methode **draft TS CEN/TC 264/WG 40**

Staalnummer	mg $\text{CH}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ aanmaak	mg $\text{CH}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
Interferentietest met 20 ppm NH_3 in de gasstroom					
019LU163 (WF1+2)	20,8	19,4	93	93	
019LU164 (WF1+2)	20,8	19,5	93	93	
019LU165 (WF1+2)	20,8	19,7	95	95	
019LU166 WF1	20,8	18,6	89	93	
019LU166 WF2	20,8	0,75	3,6		3,9
			Gem $\pm$ stdev %rsd	94 $\pm$ 1 1%rsd	

Tabel 24: Resultaten van de acetaldehyde-interferentietest bij toepassing van methode **draft TS CEN/TC 264/WG 40**

Staalnummer	mg CH ₂ O/Nm ³ aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ meting	% terugvinding per wasfles	% terugvinding Σ beide wasflessen	% doorbraak
Interferentietest met 20 ppm acetaldehyde in de gasstroom					
019LU167 (WF1+2)	21,1	19,9	95	95	
019LU168 (WF1+2)	21,1	19,8	94	94	
019LU169 (WF1+2)	21,1	20,0	95	95	
019LU170 WF1	21,1	16,9	80	88	
019LU170 WF2	21,1	1,7	8,2		9,3
			Gem ± stdev %rsd	93 ± 3 3%rsd	

3.4.3. OVERZICHT EN CONCLUSIES INTERFERENTIE-TESTEN

Een samenvatting van de resultaten van de interferentietesten is opgenomen in Tabel 25.

SO₂ vertoont een sterke interferentie op de formaldehydemeting bij toepassing van de compendiummethode LUC/III/004 en de DNPH-methode volgens de draft TS CEN/TC 264/WG 40. Bij een gegenereerde SO₂-concentratie van 20 ppm wordt

- maximum 7% van het gegenereerde formaldehyde (20 mg/Nm³) teruggevonden met methode LUC/III/004
- gemiddeld 60% en maximum 63% van het gegenereerde formaldehyde (20 mg/Nm³) teruggevonden met de DNPH-methode vanuit de draft TS CEN/TC 264/WG40

Er wordt geen significante interferentie van 20 ppm NO₂, NH₃ of acetaldehyde op de formaldehydemeting bij beide methoden vastgesteld. Bij de testen waarbij NH₃ als interferent in de gasstroom aanwezig was, is voldaan aan het absorptie-efficiëntie criterium (> 95% van de totale hoeveelheid formaldehyde in de eerste wasfles) in tegenstelling tot de testen waarbij geen NH₃ aanwezig was.

Tabel 25: Overzicht interferentietesten

Geteste potentiële interferent	% (terugvinding ± stdev) formaldehyde t.o.v. aanmaak [*] %rsd	
	LUC/III/004	DRAFT TS CEN/TC 264/WG40
≈ 20 ppm SO ₂	Max. 7% Hoeveelheid in WF praktisch overall < RG analyse	(60 ± 4)% 6%rsd
≈ 20 ppm NO ₂	(98 ± 2)% 2% rsd	(95 ± 1)% 1%rsd
≈ 20 ppm NH ₃	(96 ± 2)% (96 ± 1)% ^{**} 2%rsd (1%rsd) ^{**}	(94 ± 1)% 1%rsd
≈ 20 ppm acetaldehyde	(100 ± 2)% 2%rsd	(93 ± 3)% 3%rsd

* Formaldehydeconcentratie ≈ 20 mg/Nm³

** *Indicatieve conc beneden de RG (<0,3 mg CH₂O/l) meegerekend*

3.5. BIJKOMENDE INTERFERENTIETEST VAN SO₂ (VERSCHILLENDE FORMALDEHYDECONCENTRATIES IN COMBINATIE MET VERSCHILLENDE SO₂-CONCENTRATIES)

Uit de resultaten van de interferentietesten uitgevoerd in 2019 (zie 3.4) bleek dat een SO₂-concentratie van 20 ppm in combinatie met een formaldehydeconcentratie rond de emissiegrenswaarde (20 mg/Nm³dr) een sterke interferentie gaf bij volgende methodes:

- de huidige compendiummethode LUC/III/004 waarbij in water bemonsterd wordt en de stalen achteraf spectrofotometrisch geanalyseerd worden;
- De DNPH-methode volgens de technische specificatie voor formaldehyde die in 2019-2020 binnen CEN/TC 264 in ontwikkeling was; deze TS werd in 2021 finaal en kreeg het nummer CEN/TS 17638:2021. Bij deze methode wordt een bemonstering in water uitgevoerd en worden 4 analysemethoden toegelaten. In dit verslag wordt na de bemonstering DNPH-oplossing (in acetonitrile) voor derivatisering van formaldehyde aan de stalen toegevoegd en worden de stalen vervolgens met UPLC geanalyseerd.

Tijdens de veldcampagne die in het voorjaar van 2020 georganiseerd werd (zie 4.1 en 4.2 verder in dit verslag), was SO₂ bij 1 meetlocatie in een lage concentratie (maximum 8 ppm) in de gasstroom aanwezig maar werd echter geen interferentie bij deze meetmethoden vastgesteld aangezien de LUC-methode en de DNPH-methode vanuit de CEN/TS 17638 vergelijkbare resultaten opleverden.

Om dit verschil in resultaten bij labovalidatie en veldcampagne verder te onderzoeken, werden in 2021 bijkomende SO₂-interferentietesten bij verschillende formaldehydeconcentraties (resp. 20 en 60 mg/Nm³dr) uitgevoerd. Als SO₂-concentraties werden 8 en 20 ppm gekozen. De eerste SO₂-concentratie komt overeen met de maximum concentratie aan SO₂ die op één van beide meetlocaties ten velde aanwezig was, de tweede SO₂-concentratie is de eerder gegenereerde concentratie tijdens de laboratoriumvalidatiestudie.

Het validatieschema is in bijlage B opgenomen. Bij deze bijkomende interferentietesten werd naast de huidige compendiummethode LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de CEN/TS 17638 eveneens de methode volgens VDI 3862 Blatt 2 meegenomen. Bij de VDI-norm wordt rechtstreeks bemonsterd in DNPH-absorptievloeistof (in acetonitrile) in plaats van een derivatisering achteraf. De DNPH-absorptievloeistof is identiek aan de derivatiseringsoplossing die bij de DNPH-methode uit CEN/TS 17638 gebruikt wordt.

In Tabel 26 is een overzicht van de verschillende gegenereerde combinaties van formaldehyde, SO₂ en water weergegeven. De generaties van de verschillende parameters werden eveneens continu opgevolgd met een FTIR.

Tabel 26: Overzicht bijkomende interferentietesten met SO₂ (2021)

Generatie	Stockfles CH ₂ O voor generatie	CH ₂ O-concentratie mg/Nm ³ dr	SO ₂ -concentratie ppm	% H ₂ O
1	Roth 23,5% CH ₂ O, low methanol (≤ 1%)	20	0	0
2		20	8	0
3		20	20	0
4		60	8	0
5		60	8	25
6	Merck 37%, gestabiliseerd met circa 10% methanol	20	0	0

Bij alle voorgaande generaties van formaldehyde werd vertrokken vanuit een formaldehyde-oplossing van 37% gestabiliseerd met circa 10% methanol (Merck 1.04003). Om de eventuele invloed van methanol uit te sluiten, werd bij de bijkomende interferentietesten gebruik gemaakt van een formaldehyde-oplossing van 23,5% (Roth nr 6742) met weinig methanol ($\leq 1\%$). Bij één test werden de generaties vanuit beide stockoplossingen vergeleken.

Bij iedere generatietest werden telkens 4 parallelle monsternemingen uitgevoerd:

- 2 monsternemingstreinen met water als absorptievloeistof volgens LUC/III/004 waarbij het aanzuigdebiet verlaagd werd naar 2 l/min; na de bemonstering werd van ieder staal een deelstaal van 5 ml afgenomen en met 5 ml DNPH-oplossing gederivatiseerd conform CEN/TS 17638.
- 2 monsternemingstreinen met DNPH (in acetonitrile) als absorptievloeistof volgens VDI 3862 Bl 2; het betreft hier dezelfde DNPH-oplossing als gebruikt bij de DNPH-methode vanuit de CEN/TS 17638.



Figuur 16: Bijkomende interferentietesten met verschillende formaldehyde- en SO₂-concentraties in juni 2021

Aangezien vanuit voorgaande validaties bleek dat bij monsternemingen in water als absorptievloeistof meer dan 5% formaldehyde in de tweede wasfles gemeten werd, werden bij deze testen steeds drie in plaats van 2 wasflessen (met insteekstuk, zonder frit) gebruikt.

Bij alle monsternemingen werd hetzelfde type wasfles gebruikt en werd gedurende een half uur met een aanzuigdebiet van 2 l/min bemonsterd. In totaal werd dus zo'n 60 liter gas vanuit de gasverdeelleiding aangezogen. Iedere wasfles werd gevuld met ongeveer 100 ml absorptievloeistof. Na de monsterneming werd de inhoud van de eerste en tweede wasfles samengevoegd. De inhoud van de laatste wasfles werd afzonderlijk geanalyseerd ter bepaling van de doorbraak.

De individuele resultaten per meetmethoden zijn resp. opgenomen in 3.5.1, 3.5.2 en 3.5.3.

3.5.1. INTERFERENTIES LUC/III/004

De resultaten van de interferentietesten bij toepassing van de compendiummethode LUC/III/004 waarbij het aanzuigdebiet doorheen de wasflessen naar 2 l/min verlaagd werd (debiet conform de nieuwe norm CEN/TS 17638:2021) zijn opgenomen in Tabel 27.

Tabel 27: Resultaten SO₂ interferentietest bij toepassing van de compendiummethode voor formaldehyde LUC/III/004 (aanzuigdebiet verlaagd naar 2 l/min) – bemonstering in water + spectrofotometrische analyse

Generatie	Monsterneming	SO ₂ -conc ppm	%H ₂ O	mg CH ₂ O/Nm ³ dr aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ dr meting	%terugvinding tov aanmaak
1	Trein 1 WF 1+2	0	0	21,7	23,4	108
	Trein 1 WF 3			21,7	<0,6	
				Σ	23,4	108
	Trein 2 WF 1+2			21,7	22,9	105
	Trein 2 WF 3			21,7	<0,5	
				Σ	22,9	105
2	Trein 1 WF 1+2	8	0	22,0	14,1	64
	Trein 1 WF 3			22,0	<0,6	
				Σ	14,1	64
	Trein 2 WF 1+2			22,0	13,9	63
	Trein 2 WF 3			22,0	<0,5	
				Σ	13,9	63
3	Trein 1 WF 1+2	20	0	22,1	<1,2	<5
	Trein 1 WF 3			22,1	<0,6	<3
				Σ	<1,8	<8
	Trein 2 WF 1+2			22,1	<1,1	<5
	Trein 2 WF 3			22,1	<0,4	<2
				Σ	<1,5	<7
4	Trein 1 WF 1+2	8	0	59,2	54,9	93
	Trein 1 WF 3			59,2	<0,6	
				Σ	54,9	93
	Trein 2 WF 1+2			59,2	53,6	91
	Trein 2 WF 3			59,2	<0,6	
				Σ	53,6	91
5	Trein 1 WF 1+2	8	25	60,6	56,3	93
	Trein 1 WF 3			60,6	<0,5	
				Σ	56,3	93
	Trein 2 WF 1+2			60,6	53,9	89
	Trein 2 WF 3			60,6	<0,5	
				Σ	53,9	89
6	Trein 1 WF 1+2	0	0	21,9	22,7	104
	Trein 1 WF 3			21,9	<0,6	
				Σ	22,7	104
	Trein 2 WF 1+2+3*			21,9	21,8	
				Σ	21,8	100

* alle wasflessen samengevoegd

De formaldehydeconcentraties in de laatste wasfles liggen bij spectrofotometrie steeds beneden de rapporteergrens van 0,3 mg/kg (= 0,3 mg/l) en worden niet in rekening gebracht.

3.5.2. INTERFERENTIES DNPH-METHODE CEN/TS 17638:2021

In 2021 werd de formaldehyde-norm die binnen CEN/TC 264/WG 40 ontwikkeld werd, gefinaliseerd als de norm CEN/TS 17638. De resultaten van de interferentietesten bij toepassing van de DNPH-methode die in deze norm is opgenomen, zijn weergegeven in Tabel 28.

Bij de DNPH-methode wordt een monsterneming in water uitgevoerd en wordt een deel van het staal na de monsterneming gederiviseerd met een zure DNPH-oplossing in acetonitrile.

Tabel 28: Resultaten SO₂ interferentietest bij toepassing van de DNPH-methode volgens CEN/TS 17638 (bemonstering in water + derivatisering na de bemonstering)

Generatie	Monsterneming	SO ₂ -conc ppm	%H ₂ O	mg CH ₂ O/Nm ³ dr aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ dr meting*	%terugvinding tov aanmaak
1	Trein 1 WF 1+2	0	0	21,7	25,3	117
	Trein 1 WF 3			21,7	0,3	1
				Σ	25,6	118
	Trein 2 WF 1+2			21,7	23,6	109
	Trein 2 WF 3			21,7	0,3	1
				Σ	23,9	110
2	Trein 1 WF 1+2	8	0	22,0	15,5	71
	Trein 1 WF 3			22,0	0,4	1
				Σ	15,9	72
	Trein 2 WF 1+2			22,0	14,9	68
	Trein 2 WF 3			22,0	0,4	2
				Σ	15,3	70
3	Trein 1 WF 1+2	20	0	22,1	8,2	37
	Trein 1 WF 3			22,1	0,3	1
				Σ	8,5	38
	Trein 2 WF 1+2			22,1	7,4	33
	Trein 2 WF 3			22,1	0,3	2
				Σ	7,7	35
4	Trein 1 WF 1+2	8	0	59,2	54,1	91
	Trein 1 WF 3			59,2	0,5	1
				Σ	54,6	92
	Trein 2 WF 1+2			59,2	52,7	89
	Trein 2 WF 3			59,2	0,5	1
				Σ	53,2	90
5	Trein 1 WF 1+2	8	25	60,6	55,3	91
	Trein 1 WF 3			60,6	0,4	1
				Σ	55,7	92
	Trein 2 WF 1+2			60,6	52,7	87
	Trein 2 WF 3			60,6	0,3	1
				Σ	53,1	88
6	Trein 1 WF 1+2	0	0	21,9	23,9	109
	Trein 1 WF 3			21,9	0,3	2
				Σ	24,2	111
	Trein 2 WF 1+2+3**			21,9	22,9	105
				Σ	22,9	105

*Gemiddelde van 3 derivatiseringen

** alle wasflessen samengevoegd

3.5.3. INTERFERENTIES DNPH-METHODE VDI 3862 BLATT 2

De resultaten van de interferentietesten bij toepassing van de DNPH-methode VDI 3862 Blatt 2 zijn opgenomen in Tabel 29. Bij deze methode werd rechtstreeks bemonsterd in DNPH-derivatiseringsoplossing in acetonitrile met een debiet van circa 2 l/min. Er werden 3 wasflessen met insteekstuk zonder frit gebruikt die met ongeveer 100 ml absorptievloeistof gevuld werden. Na de bemonstering werd de inhoud van de laatste wasfles afzonderlijk geanalyseerd ter bepaling van eventuele doorbraak. De stalen werden met UPLC geanalyseerd.

Tabel 29: Resultaten SO₂ interferentietest bij toepassing van een rechtstreekse bemonstering in DNPH absorptievloeistof volgens de VDI 3862 Blatt 2

Generatie	Monsterneming	SO ₂ -conc ppm	%H ₂ O	mg CH ₂ O/Nm ³ dr aanmaak	mg CH ₂ O/Nm ³ dr meting	%terugvinding tov aanmaak
1	Trein 1 WF 1+2	0	0	21,7	23,4	
	Trein 1 WF 3			21,7	0,1	
				Σ	23,5	108
	Trein 2 WF 1+2			21,7	23,2	
	Trein 2 WF 3			21,7	0,1	
				Σ	23,3	108
2	Trein 1 WF 1+2	8	0	22,0	23,3	
	Trein 1 WF 3			22,0	0,1	
				Σ	23,4	106
	Trein 2 WF 1+2			22,0	23,7	
	Trein 2 WF 3			22,0	0,1	
				Σ	23,8	108
3	Trein 1 WF 1+2	20	0	22,1	23,3	
	Trein 1 WF 3			22,1	0,1	
				Σ	23,4	106
	Trein 2 WF 1+2			22,1	23,8	
	Trein 2 WF 3			22,1	0,1	
				Σ	23,9	108
4	Trein 1 WF 1+2	8	0	59,2	61,7	
	Trein 1 WF 3			59,2	0,1	
				Σ	61,8	104
	Trein 2 WF 1+2			59,2	66,2	
	Trein 2 WF 3			59,2	0,1	
				Σ	66,4	112
5	Trein 1 WF 1+2	8	25	60,6	- (*)	
	Trein 1 WF 3			60,6	- (*)	
				Σ	- (*)	- (*)
	Trein 2 WF 1+2			60,6	62,9	
	Trein 2 WF 3			60,6	0,1	
				Σ	63,1	104
6	Trein 1 WF 1+2	0	0	21,9	22,3	
	Trein 1 WF 3			21,9	0,1	
				Σ	22,4	102
	Trein 2 WF 1+2			21,9	22,8	
	Trein 2 WF 3			21,9	0,1	
				Σ	22,9	105

*vermoedelijk lek tijdens de bemonstering; resultaat wordt niet gerapporteerd

** alle wasflessen samengevoegd

De hoeveelheid formaldehyde die in de laatste wasfles gemeten wordt is verwaarloosbaar ten opzichte van de hoeveelheid in de eerste twee wasflessen.

3.5.4. OVERZICHT EN CONCLUSIES BIJKOMENDE INTERFERENTIENTESTEN SO₂

In 2021 werden bijkomende interferentietesten uitgevoerd waarbij resp. 8 en 20 ppm SO₂ bij verschillende formaldehydeconcentraties (resp. 20 en 60 mg/Nm³dr) aan de gasstroom toegediend werd. In 1 generatiestap werd eveneens 25% water toegevoegd. Voor de generatie van formaldehyde werd gebruik gemaakt van verdunde oplossingen vanuit een fles van 23,5% formaldehyde met weinig methanol ($\leq 1\%$).

Er werd simultaan bemonsterd met drie manuele discontinue natchemische meetmethoden voor formaldehyde:

- de huidige compendiummethode LUC/III/004, waarbij een bemonstering in water toegepast wordt en de stalen nadien spectrofotometrisch geanalyseerd worden; het aanzuigdebiet werd verlaagd naar 2 l/min conform de CEN/TS 17638 i.p.v. de in LUC/III/004 momenteel opgenomen 5 l/min.
- de DNPH-methode vanuit de CEN/TS 17638 waarbij eveneens in water bemonsterd wordt en na de bemonstering aan een deel van de stalen (telkens 5 ml) DNPH-derivatiseringsoplossing (5 ml) wordt toegevoegd. Na derivatisering worden deze stalen geanalyseerd met UPLC. Het betreft hier dezelfde monsternemingen als voor methode LUC/III/004. Na de bemonstering worden de stalen opgesplitst en wordt een deel van de stalen gederiviseerd voor UPLC-analyse.
- De DNPH-methode volgens VDI 3862 Blatt 2 waarbij rechtstreeks in DNPH-oplossing bemonsterd wordt en de stalen achteraf met UPLC geanalyseerd worden; de monsternemingsinstellingen (type wasfles, volume wasfles en aanzuigdebiet) werden aangepast t.o.v. de VDI 3862 Blatt 2 en zijn identiek aan de instellingen bij de twee andere methoden dit wil zeggen dat ook bij deze methode waflessen van 250 ml met insteekstuk zonder frit gebruikt werden die elk ongeveer met 100 ml DNPH-absorptievloeistof gevuld werden. Als aanzuigdebiet werd eveneens 2 l/min ingesteld.

Een overzicht van de gemiddelde terugvindingen van de duplometingen per methode ten opzichte van de gegenereerde formaldehydeconcentraties bij iedere combinatie van formaldehyde, SO₂ en water is opgenomen in Tabel 30.

Met FTIR worden bij iedere generatiestap formaldehydeconcentraties dicht bij 100% gemeten. Bij de manuele discontinue natchemische meetmethoden zijn de gemeten formaldehydeconcentraties in stap 1 zonder toediening van vocht of SO₂ iets hoger dan de theoretisch gegenereerde concentratie. In Tabel 31 worden de gemeten formaldehydeconcentraties bij generaties 2 tot en met 6 daarom eveneens uitgedrukt ten opzichte van de concentratie in stap 1.

Eerder (in 2020) werd een identiek validatieprogramma uitgevoerd maar dan vertrekkend vanuit een stockfles formaldehyde van 37% gestabiliseerd met 10% methanol (Merck) voor de generatie van formaldehyde. Dit validatieprogramma werd daarna in 2021 herhaald om de eventuele invloed van het aanwezige methanol in de stockoplossing formaldehyde uit te sluiten. De resultaten van de individuele monsternemingen per methode van deze validaties in 2020 zijn niet in dit verslag opgenomen, maar de resultaten worden in Tabel 32 en Tabel 33 (terugvindingen teruggerekend naar 100% in de eerste stap zonder SO₂ of water) vergeleken met de resultaten van de herhaalde validatie vanuit een stockfles formaldehyde met weinig methanol in 2021.

Tabel 30: Overzicht van de gemiddelde terugvindingen van formaldehyde t.o.v. de gegenereerde concentraties in de verschillende stappen voor de verschillende meetmethoden - validaties 2021 vanuit formaldehyde low methanol

Generatie	Stockfles CH ₂ O voor generatie	SO ₂ - concentratie ppm	% H ₂ O	CH ₂ O- concentratie gegenereerd	CH ₂ O-concentratie gemeten			
					LUC/III/004 (verlaging debiet naar 2 l/min) Absorptievloeistof water + spectrofotometrische analyse	VDI 3862 BI2 DNPH absorptievloeistof + UPLC analyse	CEN/TS 17638:2021 DNPH-methode Absorptievloeistof water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse	FTIR
				mg/Nm ³ dr (ppm dr)	% tov generatie			ppm dr (% tov generatie)
1	23,5% low methanol	0 ppm	0	21,7 (16,2)	107	108	114	16,2 (100%)
2		8 ppm	0	22,0 (16,4)	64	107	71	16,7 (102%)
3		20 ppm	0	22,1 (16,5)	<7	106	37	17,0 (103%)
4		8 ppm	0	59,2 (44,2)	92	108	91	43,9 (99%)
5		8 ppm	25%	60,6 (45,2)	91	104	90	44,7 (99%)
6	37% gestabiliseerd met 10% methanol	0 ppm	0	21,9 (16,3)	102	104	108	16,6 (102%)

Tabel 31: Overzicht van de gemiddelde terugvindingen van formaldehyde t.o.v. de gegenereerde concentraties in de verschillende stappen voor de verschillende meetmethoden (verrekening van de recoveries van de natchemische meetmethoden tov stap 1) – validaties 2021 vanuit formaldehyde low methanol

Generatie	Stockfles CH ₂ O voor generatie	SO ₂ - concentratie ppm	% H ₂ O	CH ₂ O- concentratie gegenereerd	CH ₂ O-concentratie gemeten			
					LUC/III/004 (verlaging debiet naar 2 l/min) Absorptievloeistof water + spectrofotometrische analyse	VDI 3862 B12 DNPH absorptievloeistof + UPLC analyse	CEN/TS 17638:2021 DNPH-methode Absorptievloeistof water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse	FTIR
				mg/Nm ³ dr (ppm dr)	% tov generatie			ppm dr (% tov generatie)
1	23,5% low methanol	0 ppm	0	21,7 (16,2)	100	100	100	16,2 (100%)
2		8 ppm	0	22,0 (16,4)	60	99	62	16,7 (102%)
3		20 ppm	0	22,1 (16,5)	<7,0	99	32	17,0 (103%)
4		8 ppm	0	59,2 (44,2)	86	100	80	43,9 (99%)
5		8 ppm	25%	60,6 (45,2)	85	96	79	44,7 (99%)
6	37% gestabiliseerd met 10% methanol	0 ppm	0	21,9 (16,3)	95	96	94	16,6 (102%)

Tabel 32: Vergelijking van gemiddelde terugvindingen t.o.v de genereerde formaldehydeconcentraties bij validaties uitgevoerd vanuit formaldehyde low methanol (2021) en formaldehyde gestabiliseerd met 10% methanol (2020)

CH ₂ O conc mg/Nm ³ dr*	SO ₂ -conc ppm	%H ₂ O	Terugvinding (%) t.o.v. de genereerde formaldehydeconcentratie					
			Validatie 2021			Validatie 2020		
			LUC/III/004 (verlaging debiet naar 2 l/min) Absorptievloeistof water + spectrofotometrische analyse	VDI 3862 BI2 DNPH absorptievloeistof + UPLC analyse	CEN/TS 17638:2021 DNPH- methode Absorptievloeistof water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse	LUC/III/004 (verlaging debiet naar 2 l/min) Absorptievloeistof water + spectrofotometrische analyse	VDI 3862 BI2 DNPH absorptievloeistof + UPLC analyse	CEN/TS 17638:2021 DNPH- methode Absorptievloeistof water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse
20	0	0	107	108	114	107	105	111
20	8	0	64	107	71	64	107	80
20	20	0	<7	106	37	<9	105	64
60	8	0	92	108	91	93	102	90
60	8	25	91	104	90	95	99	91
20**	0**	0	102	104	108			

* de concentraties verschillen een weinig in 2020 en 2021, vandaar dat hier de vooropgestelde concentraties gegeven worden

**bijkomende stap in 2021 vanuit 37% CH₂O gestabiliseerd met 10% methanol

Tabel 33: Vergelijking van gemiddelde terugvindingen t.o.v de genereerde formaldehydeconcentraties bij validaties uitgevoerd vanuit formaldehyde low methanol (2021) en formaldehyde gestabiliseerd met 10% methanol (2020) - verrekening van de recoveries van de natchemische meetmethoden tov stap 1

CH ₂ O conc mg/Nm ³ dr*	SO ₂ -conc ppm	%H ₂ O	Terugvinding (%) t.o.v. de genereerde formaldehydeconcentratie					
			Validatie 2021			Validatie 2020		
			LUC/III/004 (verlaging debiet naar 2 l/min) Absorptievloeistof water + spectrofotometrische analyse	VDI 3862 BI2 DNPH absorptievloeistof + UPLC analyse	CEN/TS 17638:2021 DNPH- methode Absorptievloeistof water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse	LUC/III/004 (verlaging debiet naar 2 l/min) Absorptievloeistof water + spectrofotometrische analyse	VDI 3862 BI2 DNPH absorptievloeistof + UPLC analyse	CEN/TS 17638:2021 DNPH- methode Absorptievloeistof water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse
20	0	0	100	100	100	100	100	100
20	8	0	60	99	62	60	102	72
20	20	0	<7,0	99	32	<8	101	58
60	8	0	86	100	80	86	98	81
60	8	25	85	96	79	88	95	82
20**	0**	0	95	96	94			

* de concentraties verschillen een weinig in 2020 en 2021, vandaar dat hier de vooropgestelde concentraties gegeven worden

**bijkomende stap in 2021 vanuit 37% CH₂O gestabiliseerd met 10% methanol

Volgende conclusies kunnen getrokken worden uit de bijkomende interferentietesten met resp. 20 en 60 mg/Nm³ dr formaldehyde in combinatie met resp. 8 en 20 ppm SO₂ (1 stap met water):

- Bij beide gegenereerde formaldehydeconcentraties worden bij aanwezigheid van 8 en 20 ppm SO₂ in de gasstroom zowel met de huidige compendiummethode LUC/III/004 als met de DNPH-methode vanuit de norm CEN/TS 17638- *dit is een bemonstering in water gevolgd door een derivatisering van een deel van het staal met DNPH*- lagere terugvindingen t.o.v. de stap zonder SO₂ vastgesteld. SO₂ heeft echter geen invloed op de terugvinding van formaldehyde bij een rechtstreekse bemonstering in DNPH volgens de VDI 3862 Blatt 2. SO₂ wordt in de CEN/TS 17638 als interferent bij de pararosaniline analysemethode gegeven, dit is de analysemethode van de huidige compendiummethode. Het is echter onduidelijk waarom ook met de DNPH-methode vanuit de norm CEN/TS 17638 lagere terugvindingen bekomen worden terwijl dit niet het geval is bij een rechtstreekse monsterneming in eenzelfde DNPH-derivatiseringsoplossing volgens de VDI 3862 Blatt 2.
- De vastgestelde interferentie van SO₂ is functie van zowel de SO₂-concentratie als van de formaldehydeconcentratie.
- Eenzelfde SO₂-concentratie geeft meer interferentie bij een lagere formaldehydeconcentratie:
Indien de formaldehyde-recovery van stap 1 zonder SO₂ gelijkgesteld wordt aan 100%:

20 mg/Nm³ CH₂O + 8 ppm SO₂ → recoveries LUC en CEN/TS resp. 60% en 62-72%
60 mg/Nm³ CH₂O + 8 ppm SO₂ → recoveries LUC en CEN/TS resp. 86% en 80%
- Bij eenzelfde formaldehydeconcentratie van 20 mg/Nm³ veroorzaakt 20 ppm SO₂ veel meer interferentie dan 8 ppm SO₂.

20 mg/Nm³ CH₂O + 8 ppm SO₂ → recoveries LUC en CEN/TS resp. 60% en 62-72%
20 mg/Nm³ CH₂O + 20 ppm SO₂ → recoveries LUC en CEN/TS resp. max 7-8% en 32-58%
- De aanwezigheid van water in de gasstroom heeft geen effect op de terugvinding van formaldehyde.
- Indien geen SO₂ in de gegenereerde gasstroom aanwezig is, worden met de 3 meetmethoden vergelijkbare concentraties gemeten. Bij deze interferentietesten lagen de recoveries van de DNPH-methode volgens CEN/TS 17638 iets hoger dan de recoveries van de andere 2 methoden. Het verschil tussen de recoveries van LUC/III/004 en de DNPH-methode volgens de CEN/TS 17638 kan enkel verklaard worden door een verschil bij analyse aangezien de bemonstering met dezelfde opstelling gebeurt en de stalen pas na de bemonstering opgesplitst worden. Bij eerdere validaties lagen de recoveries van beide methoden rond 100%. Er kan dus gesteld worden dat alle methoden vergelijkbaar zijn indien enkel formaldehyde in de gasstroom aanwezig is.

HOOFDSTUK 4. RESULTATEN VELDCAMPAGNE 2020

Een volgende fase in het onderzoek aansluitend aan de labovalidatie is de gelijktijdige meting met verschillende methodes bij twee bedrijven onder werkelijke omstandigheden. Bij deze validatiecampagne in de praktijk is het eveneens de bedoeling om het effect van het al dan niet isokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels te onderzoeken. De aanwezigheid van druppels in de gasstroom -naast te verwachten interferenten- zijn daarom belangrijke punten bij de keuze van de meetlocaties. De VDI 3862 Blatt 2 DNPH methode vereist nl. geen isokinetische bemonstering wat mogelijk tot een afwijkende meetwaarde kan leiden.

Er werd 1 meetlocatie met een natte schoorsteen (druppels) en 1 met een droge(re) schoorsteen gezocht. Hierbij was de betrachting om minstens 1 locatie te zoeken vanuit rubriek 19 (Hout) nl. houtvezelplaat, spaanderplaat, OSB van de indelingslijst van VLAREM II-Bijlage 1.

Op 18 en 19/02/2020 werden formaldehydemetingen op deze twee meetlocaties uitgevoerd. De bemonsteringsparameters (duur, aanzuigdebiet, ...) tijdens de testen in de praktijk voor de verschillende bemonsteringsmethoden zijn in Tabel 34 weergegeven.

Tabel 34: Instellingen verschillende methoden bij de validatietesten ten velde

	LUC/III/004	CEN/TC 264/WG 40 draft technische standaard	VDI 3862 Blatt 2
Type en aantal wasflessen	3 impingers zonder frit	3 impingers zonder frit	3 impingers zonder frit
Hoeveelheid absorptievloeistof per wasfles	≈ 100 ml	≈ 100 ml	≈ 100 ml
Absorptievloeistof	water	water (toevoegen DNPH na bemonstering)	DNPH
Afzonderlijke analyse	Ja, laatste afzonderlijk (doorbraakcontrole) 1+2 samen	Ja, laatste afzonderlijk (doorbraakcontrole) 1+2 samen	Ja, laatste afzonderlijk (doorbraakcontrole) 1+2 samen
Aanzuigdebiet	Verlagen naar 2 l/min LUC schrijft normaal 5 l/min voor)	2 l/min	2 l/min
Bemonsteringsduur	30 minuten	30 minuten	30 minuten
Temperatuur Verwarmde sonde/filter	120°C	120°C	120°C
Isokinetisch bij druppels?	ja	ja	neen

4.1. METINGEN AAN EEN DROGE(RE) SCHOORSTEEN

4.1.1. MEETOPZET

Op 18/02/2020 werden vergelijkende formaldehydemetingen aan een droge(re) schoorsteen zonder druppels uitgevoerd. Bedoeling was om de huidige compendiummethode LUC/III/004 (afgeleid van EPA method 316) te vergelijken met twee andere methoden:

- CEN/TC 264/WG 40 draft technische standaard (TS): bemonstering in water + toevoegen van DNPH na de bemonstering + UPLC DNPH-analysemethode, **niet** isokinetische bemonstering bij afwezigheid druppels.
- VDI 3862 Blatt 2 = bemonstering in DNPH-absorptievloeistof + niet isokinetisch

Aangezien zowel LUC/III/004 en de CEN/TC 264/WG 40 draft TS een bemonstering in water toepassen, werd eenzelfde bemonsteringsopstelling gebruikt en werd het staal pas na de bemonstering opgesplitst. De CEN/TC 264/WG 40 draft technische standaard (TS) laat vier analysemethoden toe. Bij deze validatietesten werd de DNPH-analysemethode toegepast. Aan een deel van het staal wordt binnen de 24 h na de bemonstering DNPH-reagens toegevoegd: 5 ml waterstaal wordt hiervoor overgebracht naar een apart staalnamerecipient van 25 ml en 5 ml derivatiseringsoplossing wordt hieraan toegevoegd. Door de reactie van formaldehyde met DNPH wordt een stabiel hydrazon gevormd.

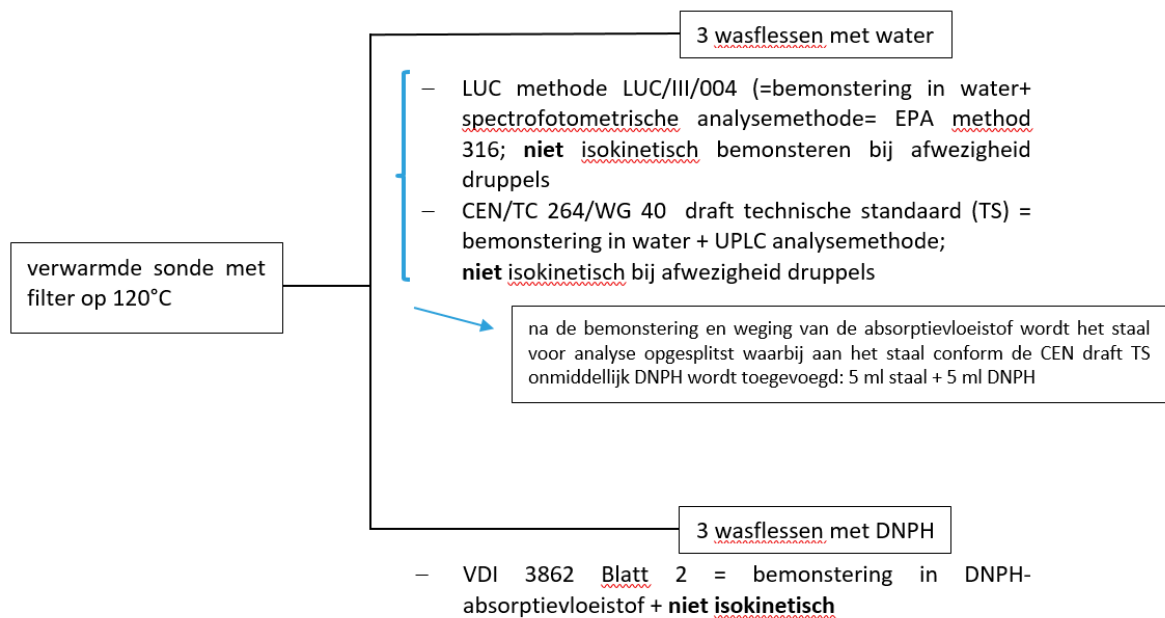
Derivatiseringsoplossing:

400 mg 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) wordt opgelost in acetonitrile, er wordt 4,0 ml 0,5 M zwavelzuur toegevoegd en vervolgens wordt tot 1 l aangelengd met acetonitrile. Deze oplossing werd koel (4 °C tot 10 °C) bewaard. De maximale bewaartermijn bedraagt 6 maanden.

Bij de methode volgens VDI 3862 Blatt 2 wordt een rechtstreekse bemonstering in dezelfde DNPH-derivatiseringsoplossing toegepast.

Er werd gebruik gemaakt van 1 verwarmde aanzuigsonde met verwarmd filterhuis op 120°C voor de drie meetmethoden. Na de filter wordt de opstelling gesplitst in twee parallelle bemonsteringstreinen met resp. 3 wasflessen gevuld met water en DNPH oplossing.

Aangezien dit een schoorsteen met weinig vocht is en er geen druppels in de gasstroom aanwezig zijn, werden op deze meetlocatie niet isokinetische bemonsteringen uitgevoerd. Bij deze vergelijkende validatiemetingen werd geen rastermeting uitgevoerd. Bedoeling van de metingen is om verschillende normmethoden te vergelijken en niet om emissiegrenswaarden af te toetsen.



Figuur 17: Bemonsteringsconfiguratie voor formaldehyde aan de droge(re) schoorsteen zonder druppels

4.1.2. RESULTATEN

In totaal werden op 18/02/2020 drie achtereenvolgende metingen aan de droge(re) schoorsteen uitgevoerd. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 35.

Tabel 35: Resultaten vergelijkende metingen aan de droge(re) schoorsteen (bij gemeten O₂-gehalte)

Staal	LUC/III/004 Bemonstering in water Analyse: spectrometrie	CEN/TC/264/WG 40 Draft TS Bemonstering in water - derivatisering met DNPH Analyse: UPLC	VDI 3862 Blatt 2 Bemonstering in DNPH Analyse: UPLC
Bemonstering 1: 13:40-14:10 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
	mg CH ₂ O/Nm ³ dr		
WF 1+2	21,8	22,0 <u>21,8</u> Gem: 21,9	26,5
WF 3 (doorbraak)	<0,6	0,1 <u>0,1</u> Gem: 0,1	0,1
ΣWF1+2+3 Zonder DL	21,8	21,9	26,6
Bemonstering 2: 14:25-14:55 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
	mg CH ₂ O/Nm ³ dr		
WF 1+2	20,6	20,7 20,3 <u>21,6</u> 20,8	26,7
WF 3 (doorbraak)	<0,6	0,1 0,1 <u>0,1</u> 0,1	0,1
ΣWF1+2+3 Zonder DL	20,6	20,9	26,8
Bemonstering 3: 15:10-15:40 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
WF 1+2	16,9	17,7 17,2 <u>17,6</u> 17,5	21,0
WF 3 (doorbraak)	<0,6	0,1 0,1 <u>0,1</u> 0,1	0,04
ΣWF1+2+3 Zonder DL	16,9	17,6	21,1
Veldblanco	<0,6	0,05	0,08

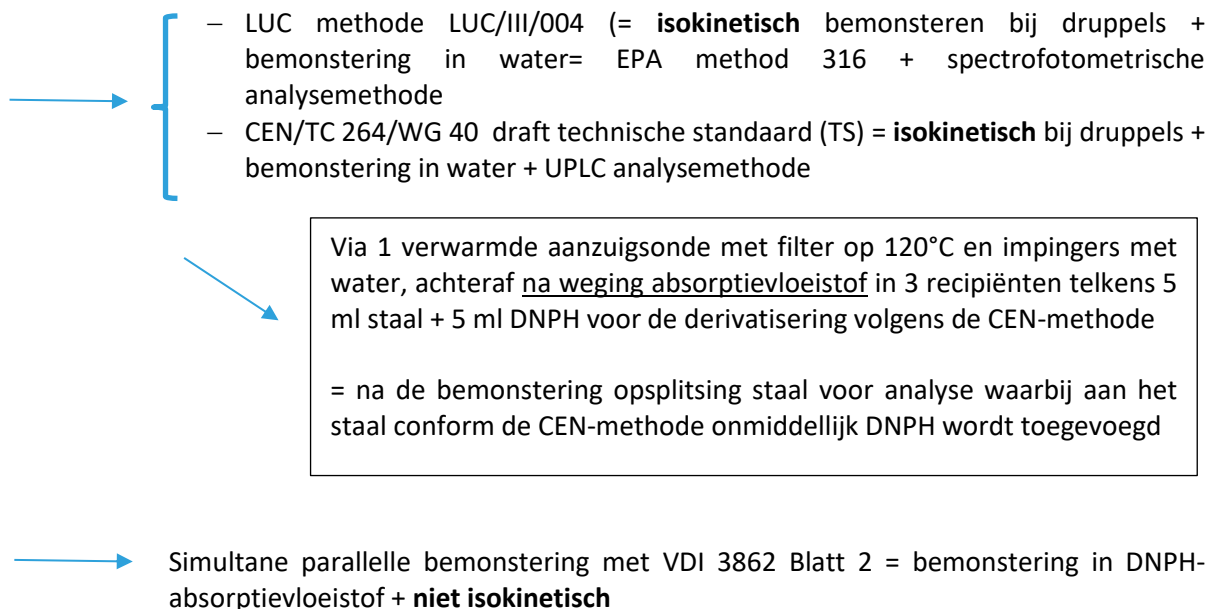
4.2. METINGEN AAN EEN NATTE SCHOORSTEEN

Procedure LUC/III/004 (=methode afgeleid van EPA method 316) van het 'Compendium voor monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)' dat in Vlaanderen door alle erkende laboratoria lucht verplicht toegepast moet worden, schrijft een isokinetische monsterneming met verwarmde sonde en filter op 120°C bij verzadigde afgassen of bij aanwezigheid van druppels in de schoorsteen voor. Dit geldt eveneens voor de technische standaard die bij aanvang van deze studie nog in ontwikkeling was binnen CEN en in 2021 als CEN/TS 17638 gepubliceerd werd. De VDI 3862 Blatt 2 DNPH methode vereist geen isokinetische bemonstering wat mogelijk tot een afwijkende meetwaarde kan leiden. Bij deze Duitse normmethode reageert 2,4-dinitrofenylhydrazine in een zuur medium kwantitatief met carbonylverbindingen – aldehyden en ketonen – met de vorming van de overeenkomstige 2,4-dinitrofenylhydrazonen die vervolgens afzonderlijk bepaald worden door middel van hoogwaardige vloeistofchromatografie (HPLC) en UV-detectie. Het verschil met de DNPH-variant vanuit de technische standaard CEN/TS 17638 is dat de bemonstering bij de VDI 3862 Blatt 2 rechtstreeks in DNPH-derivatiseringsoplossing plaatsvindt. Bij de DNPH-methode uit CEN/TS 17638 wordt DNPH pas na de bemonstering toegevoegd.

4.2.1. MEETOPZET

De initiele opzet was om volgende twee experimenten aan de natte schoorsteen uit te voeren waarbij de verschillende bemonsteringsmethoden werden toegepast:

Experiment 1:



= twee verwarmde aanzuigsondes op 120°C, 1 trein met water isokinetisch, tweede trein met DNPH niet isokinetisch

Experiment 2:

- VDI 3862 Blatt 2, **isokinetische** bemonstering
- VDI 3862 Blatt 2, **niet isokinetische** bemonstering

= twee verwarmde aanzuigsondes op 120°C, 1 trein met DNPH isokinetisch, tweede trein met DNPH niet isokinetisch

De nadruk bij deze experimenten ligt op de verschillen ten gevolge van het al dan niet isokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels in de gasstroom.

Wegens een technisch probleem waardoor slechts 1 verwarmde sonde met filter ter beschikking was, werd op deze meetlocatie slechts één isokinetische bemonstering in water als absorptievloeistof uitgevoerd en geen simultane meting volgens de VDI 3862 Blatt 2. Na de bemonstering werd het waterstaal opgesplitst waarbij aan een deel van het staal DNPH-derivatiseringsoplossing werd toegevoegd. Na de bemonstering in water, werd hiervoor onmiddellijk 5 ml staal overgebracht naar een glazen 25 ml-recipiënt (bruin glas) en werd 5 ml van DNPH-derivatiseringsoplossing toegevoegd. Het derivatiseren van een deel van het waterstaal vond in drieboud plaats.

De waterstalen met formaldehyde werden met fotometrie geanalyseerd conform LUC/III/004, het gedeelte van de stalen dat met 2,4-DNPH gederivatiseerd werd, werd met UPLC geanalyseerd:

- UPLC-systeem Acquity Quatro Premier van Waters uitgerust met een PDA-detector
- Acquity UPLC BEH C18 Column van Waters, 1,7µm particle size, 2,1 mm internal diameter x 50 mm length, 40°C.
- Injectie van 10 µl van het staal
- mobiele fase: 70% water/30% acetonitrile isocratisch, met een debiet van 0,4 ml/min
- Meting bij 360 nm

4.2.2. RESULTATEN

Op 19/02/2020 werd 1 meting aan de natte schoorsteen uitgevoerd. Zoals reeds vermeld, werd enkel een isokinetische monsterneming in water als absorptievloeistof uitgevoerd, waarbij het staal na de bemonstering voor analyse opgesplitst werd: het staal in water werd met spectrofotometrie geanalyseerd conform LUC/III/004, een ander deel van het staal werd eerst met DNPH gederivatiseerd en vervolgens met UPLC geanalyseerd. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 36.

Tabel 36: Resultaten vergelijkende metingen aan de natte schoorsteen (bij gemeten O_2 -gehalte)

Staal	LUC/III/004 Bemonstering in water Analyse: spectrometrie	CEN/TC/264/WG 40 Draft TS Bemonstering in water - derivatisering met DNPH Analyse: UPLC	VDI 3862 Blatt 2 Bemonstering in DNPH Analyse: UPLC
Bemonstering 1: 13:34-14:04 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
	mg CH_2O/Nm^3dr		
WF 1+2	76,3	72,6 73,2 <u>73,4</u> Gem: 73,1	-
WF 3 (doorbraak)	<0,8	0,1 0,1 <u>0,1</u> Gem: 0,1	-
Σ WF1+2+3 Zonder DL	76,3	73,2	-

4.3. OVERZICHT VERGELIJKENDE METINGEN AAN DE DROGE(RE) EN NATTE SCHOORSTEEN

Een overzicht van de meetresultaten is weergegeven in Tabel 37.

Tabel 37: Overzicht meetresultaten 18-19/02/2020

Metingen aan de droge(re) schoorsteen: 18/02/2020									
	LUC/III/004	CEN/TC/264/WG 40 Draft TS	VDI 3862 Blatt 2						
	Bemonstering in water	Bemonstering in water - derivatisering met DNPH	Bemonstering in DNPH						
	Analyse: spectrometrie	Analyse: UPLC	Analyse: UPLC						
	mg formaldehyde/Nm ³			gem	stdev	%rsd	% verschil draft TS/LUC	% verschil VDI/LUC	%verschil VDI/draft TS
Bemonstering 1: 13:40-14:10	21,8	21,9	26,6	23,5	2,7	12	0,6	+22	+21
Bemonstering 2: 14:25-14:55	20,6	20,9	26,8	22,8	3,5	15	1,7	+30	+28
Bemonstering 3: 15:10-15:40	16,9	17,6	21,1	18,5	2,2	12	3,7	+24	+20
Veldblanco	<0,6	0,05	0,08						
Metingen aan de natte schoorsteen: 19/02/2020									
Bemonstering 1: 13:34-14:04	76,3	73,2	-	74,7	2,2	2,9	-4,0		

Bij beide meetlocaties worden zeer vergelijkbare resultaten met de methode LUC/III/004 (bemonstering in water + spectrofotometrische analyse) en de draft TS (bemonstering in water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse) bekomen. Bij de niet isokinetische bemonsteringen aan de droge(re) schoorsteen 18/02/2020 is er maximaal 3,7% verschil van de draft TS t.o.v. LUC/III/004, bij de isokinetische bemonstering aan de natte schoorsteen op 19/02/2020 -4%.

In het natte afgas (met druppels) bij de tweede meetlocatie is (maximaal) 8 ppm SO₂ aanwezig. Bij de validatie in het labo met een formaldehydeconcentratie rond 20 mg/Nm³, bleek dat bij aanwezigheid van 20 ppm SO₂ in de gasstroom slechts maximum 7% van de gegeneerde formaldehydeconcentratie met LUC/III/004 gemeten werd en 60% met de draft TS methode (zie Tabel 25). Aangezien tijdens de veldvalidatie vergelijkbare formaldehydeconcentraties met beide methoden gemeten werden, lijkt SO₂ hier niet te interfereren.

Het effect van de SO₂-interferentie bij 20 en 60 mg/Nm³dr formaldehyde in combinatie met 8 en 20 ppm SO₂ bij toepassing van de verschillende meetmethoden werd achteraf in het labo verder onderzocht (zie Tabel 32 en Tabel 33). Daaruit bleek dat de vastgestelde interferentie van SO₂ functie is van zowel de SO₂-concentratie als van de formaldehydeconcentratie.

Bij een combinatie van 60 mg/Nm³dr formaldehyde + 8 ppm SO₂ stijgt de terugvinding van formaldehyde naar zo'n 80% bij de DNPH-methode vanuit de CEN/TS 17638 (= gefinaliseerde draft TS) en naar zo'n 86% bij LUC/III/004. Beide methoden leveren dus ook in het labo vergelijkbare terugvinden op, maar wel lagere recoveries dan die van de DNPH-methode volgens VDI 3862 Blatt 2 bij gelijkaardige condities. Bij de tweede meetlocatie met natte schoorsteen en 8 ppm SO₂ in het afgas kon wegens technische problemen enkel een isokinetische bemonstering in water uitgevoerd worden en geen parallelle niet isokinetische bemonstering in DNPH-derivatiseringsoplossing volgens VDI 3862 Blatt 2 zoals initieel voorzien was. Er zijn dus geen resultaten van de methode VDI 3862 Blatt 2 voor deze locatie beschikbaar. De gemeten concentraties met LUC/III/004 en de DNPH-methode van de CEN/TS 17638 kunnen dus mogelijk (beperkt) onderschat zijn.

Bij de meetlocatie met droge(re) schoorsteen worden met de methode VDI 3862 Blatt 2 (niet isokinetische bemonstering rechtstreeks in DNPH+UPLC analyse), na correctie voor de dichtheid van de stalen (in acetonitrile van het DNPH), zo'n 20 à 30% hogere formaldehydeconcentraties ten opzichte van de 2 andere meetmethoden bekomen. Bij de labovalidaties werden in afwezigheid van SO₂ vergelijkbare terugvindingen van formaldehyde ten opzichte van de andere twee meetmethoden bekomen (zie Tabel 32). De oorzaak van de hogere terugvinding bij rechtstreekse bemonstering in DNPH volgens de VDI 3862 Blatt 2 bij de veldcampagne is dus onduidelijk.

Bij gebruik van drie wasflessen zonder frit waarbij de laatste wasfles afzonderlijk geanalyseerd wordt, wordt steeds voldaan aan het criterium voor absorptie-efficiëntie vanuit de draft TS ($\leq 5\%$ van de totale hoeveelheid in de laatste wasfles). Bij de spectrofotometrische analyse liggen alle formaldehydeconcentraties beneden de rapporteergrens van 0,26 mg formaldehyde/l. Omgerekend met een bemonsterd gasvolume rond 60 NI droog en een hoeveelheid absorptievloeistof van 150 g, is de gemeten formaldehydeconcentratie in de laatste wasfles kleiner dan 0,7 mg/Nm³dr. Bij UPLC-analyse van de waterstalen waaraan DNPH voor derivatisering na de bemonstering werd toegevoegd, wordt rond 0,02 mg formaldehyde/l in de laatste wasfles gemeten wat bij eenzelfde aangezogen volume en hoeveelheid absorptievloeistof en rekening houdend met de factor 2 verdunningsfactor overeenkomt met 0,1 mg formaldehyde/Nm³droog. Er is dus geen doorbraak naar de derde wasfles.

Bij de rechtstreekse bemonstering in DNPH werd maximum 0,036 mg/l formaldehyde in de laatste wasfles gemeten. Met een bemonsterd gasvolume rond 60 NI_{dr} en een hoeveelheid absorptievloeistof in de laatste wasfles rond 100 g, komt dit overeen met een formaldehydeconcentratie van 0,06 mg formaldehyde/Nm³droog.

HOOFDSTUK 5. RESULTATEN HERHAALDE VELDCAMPAGNE 2022

Omwille van de niet volledige uitvoering van het meetprogramma aan de natte schoorsteen en de discrepantie tussen labo- en veldvalidatiemetingen bij de meetlocatie met droge(re) schoorsteen werd de volledige veldcampagne van 2020 in 2022 op dezelfde meetlocaties herhaald.

5.1. METINGEN AAN EEN NATTE SCHOORSTEEN

Procedure LUC/III/004 (=methode afgeleid van EPA method 316) van het 'Compendium voor monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)' dat in Vlaanderen door alle erkende laboratoria lucht verplicht toegepast moet worden, schrijft een isokinetische monsterneming met verwarmde sonde en filter op 120°C bij verzadigde afgassen of bij aanwezigheid van druppels in de schoorsteen voor. Dit geldt eveneens voor de technische standaard CEN/TS 17638. De VDI 3862 Blatt 2 DNPH methode vereist geen isokinetische bemonstering wat mogelijk tot een afwijkende meetwaarde kan leiden. Bij deze Duitse normmethode reageert 2,4-dinitrofenylhydrazine in een zuur medium kwantitatief met carbonylverbindingen – aldehyden en ketonen – met de vorming van de overeenkomstige 2,4-dinitrofenylhydrazonen die vervolgens afzonderlijk bepaald worden door middel van hoogwaardige vloeistofchromatografie (HPLC) en UV-detectie. Het verschil met de DNPH-variant vanuit de CEN/TS 17638 is dat de bemonstering bij de VDI 3862 Blatt 2 rechtstreeks in DNPH-derivatiseringsoplossing plaatsvindt. Bij de DNPH-methode uit de CEN/TS 17638 wordt DNPH pas na de bemonstering toegevoegd.

5.1.1. MEETOPZET

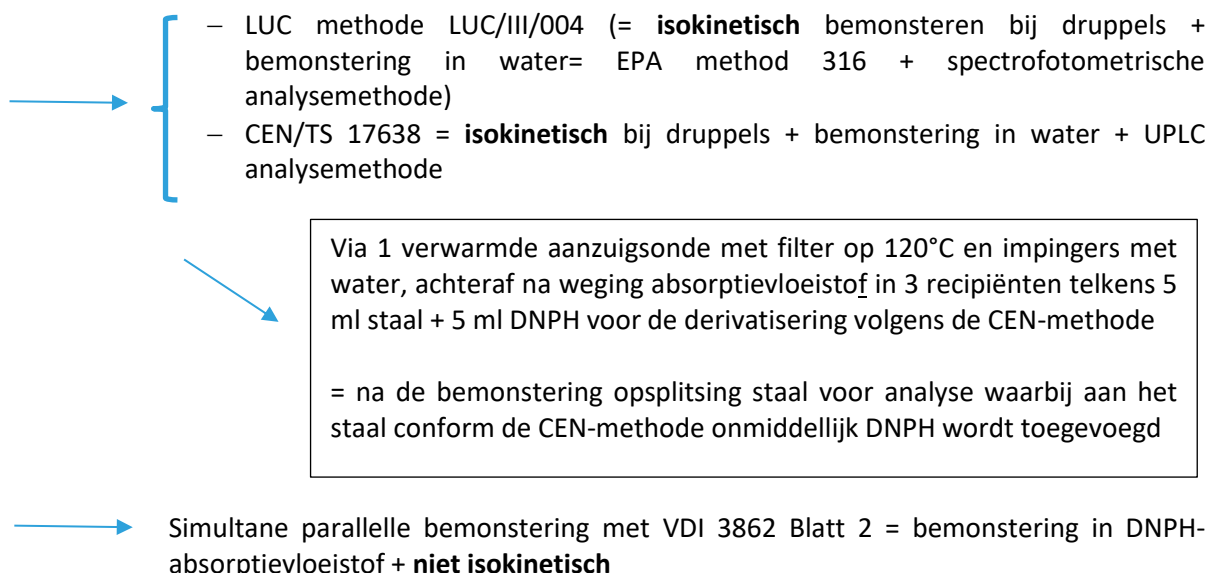
Onderstaande twee experimenten werden aan de natte schoorsteen uitgevoerd. De nadruk bij deze experimenten ligt op de verschillen ten gevolge van het al dan niet isokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels in de gasstroom.

Experiment 1:

In een eerste experiment worden de methoden LUC/III/004 en CEN/TS 17638 waarbij een isokinetische monsterneming in water als absorptievloeistof in een gasstroom met druppels toegepast wordt, vergeleken met een niet isokinetische monsterneming volgens VDI 3862 Blatt 2. Deze laatste norm schrijft een monsterneming in DNPH als absorptievloeistof voor.

De monsterneming voor de methoden LUC/III/004 en CEN/TS 17638 gebeurt met één gemeenschappelijke sonde met verwarmd filterhuis op 120°C. Na de monsterneming wordt het waterstaal voor analyse opgesplitst:

- Een deel wordt geanalyseerd met spectrofotometrie conform LUC/III/004
- Een deel van het staal (5 ml) wordt na de monsterneming gederivatisiseerd met DNPH (5 ml) en het gevormde formaldehyde-hydrazone wordt vervolgens geanalyseerd met UPLC (CEN/TS 17638). Het derivatiseren van een deel van het waterstaal vond in drievoud plaats.



= twee verwarmde aanzuigsondes op 120°C, 1 trein met water isokinetisch, tweede trein met DNPH niet isokinetisch

Experiment 2:

In de norm VDI 3862 Blatt 2 is geen sprake van een isokinetische monsterneming bij de aanwezigheid van druppels in een gasstroom zoals in het afgas bij één van beide locaties. Nochtans is een isokinetische monsterneming bij de aanwezigheid van druppels in de gasstroom de gangbare praktijk. Bij isokinetische monsterneming is de grootte en richting van de gassnelheid in de aanzuigopening van het monsternamesysteem gelijk aan de ongestoorde gassnelheid en richting ter plaatse in het afgaskanaal. In een tweede experiment wordt een niet isokinetische en isokinetische monsterneming in DNPH als absorptievloeistof vergeleken om het effect na te gaan.

- VDI 3862 Blatt 2, **isokinetische** bemonstering
- VDI 3862 Blatt 2, **niet isokinetische** bemonstering

= twee verwarmde aanzuigsondes op 120°C, 1 trein met DNPH isokinetisch, tweede trein met DNPH niet isokinetisch

Het tijdens de bemonstering gevormde formaldehyde-hydrazone wordt geanalyseerd met UPLC.

5.1.2. RESULTATEN

De twee experimenten aan de natte schoorsteen werden uitgevoerd op 27/01/2022. Ieder experiment werd tweemaal uitgevoerd. De resultaten zijn weergegeven in volgende tabellen.

Tabel 38: Resultaten vergelijkende metingen met verschillende methoden aan de natte schoorsteen (bij gemeten O_2 -gehalte)

Staal	LUC/III/004 Isokinetische bemonstering in water Analyse: spectrometrie	CEN/TS 17638 Isokinetische bemonstering in water -derivatisering met DNPH Analyse: UPLC	VDI 3862 Blatt 2 Niet isokinetische Bemonstering in DNPH Analyse: UPLC
	1 gemeenschappelijke sonde met verwarmd filterhuis op 120°C		Afzonderlijke sonde met verwarmd filterhuis op 120°C
Bemonstering 1: 10:46-11:16 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
	mg CH ₂ O/Nm ³ dr		
WF 1+2	27,5	27,3 27,1 <u>26,9</u> Gem: 27,0	31,9
WF 3 (doorbraak)	<0,4	0,02 0,02 <u>0,02</u> Gem: 0,02	0,01
ΣWF1+2+3 Zonder DL	27,5	27,0	31,9
Bemonstering 2: 11:25-11:55 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
	mg CH ₂ O/Nm ³ dr		
WF 1+2	25,5	24,8 24,7 <u>25,0</u> Gem: 24,8	29,8
WF 3 (doorbraak)	<0,4	0,02 0,02 <u>0,02</u> Gem: 0,02	0,01
ΣWF1+2+3 Zonder DL	25,5	24,9	29,9

WF: wasfles

DL: detectielimiet

Tabel 39: Resultaten vergelijkende metingen van isokinetische versus niet isokinetische monsterneming volgens VDI 3862 Blatt 2 aan de natte schoorsteen (bij gemeten O_2 -gehalte)

Staal	VDI 3862 Blatt 2 Isokinetische bemonstering in DNPH Analyse: UPLC	VDI 3862 Blatt 2 Niet isokinetische bemonstering in DNPH Analyse: UPLC
Bemonstering 3: 12:08-12:38 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)		
mg CH_2O/Nm^3dr		
WF 1+2	28,5	29,7
WF 3 (doorbraak)	0,01	0,01
Σ WF1+2+3 Zonder DL	28,5	29,8
Bemonstering 4: 12:52-13:22 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)		
mg CH_2O/Nm^3dr		
WF 1+2	26,0	32,4
WF 3 (doorbraak)	<0,01	0,01
Σ WF1+2+3 Zonder DL	26,0	32,5

WF: wasfles

DL: detectielimiet

5.2. METINGEN AAN EEN DROGE(RE) SCHOORSTEEN

5.2.1. MEETOPZET

Op 03/03/2022 werden vergelijkende formaldehydemetingen aan een droge(re) schoorsteen zonder druppels uitgevoerd. Bedoeling was om de huidige compendiummethode LUC/III/004 (afgeleid van EPA method 316) te vergelijken met twee andere methoden:

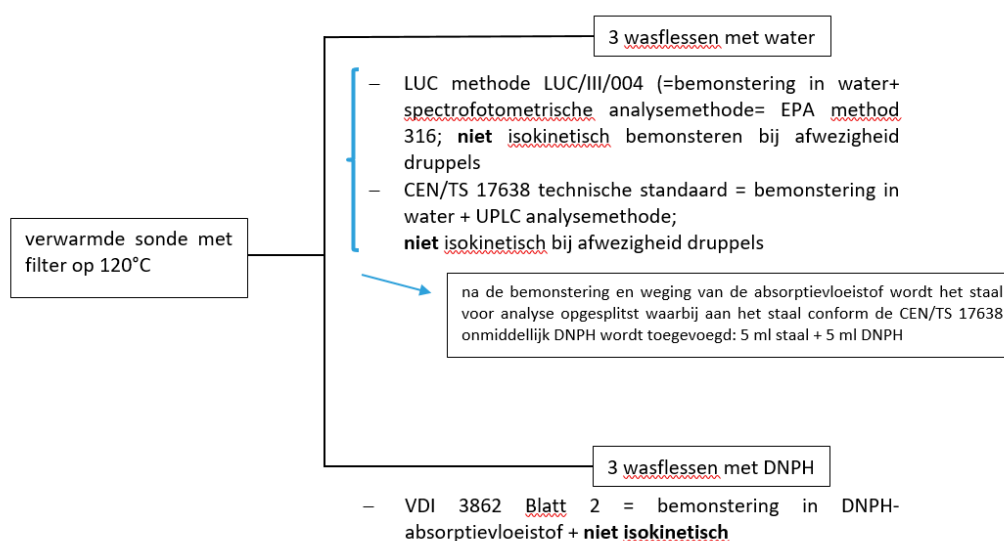
- CEN/TS 17638 (2021): bemonstering in water + toevoegen van DNPH na de bemonstering + UPLC analysemethode, **niet** isokinetische bemonstering bij afwezigheid druppels.
- VDI 3862 Blatt 2 = bemonstering in DNPH-absorptievloeistof + niet isokinetisch

De monsterneming voor de methoden LUC/III/004, CEN/TS 17638 en VDI 3862 Blatt 2 gebeurt met één gemeenschappelijke sonde met verwarmd filterhuis met hulsfilter op 120°C. Na de filter wordt de opstelling gesplitst in twee parallelle bemonsteringstreinen met resp. 3 wasflessen gevuld met water en DNPH oplossing.

Na de monsterneming wordt het waterstaal voor analyse opgesplitst:

- Een deel wordt geanalyseerd met spectrofotometrie conform LUC/III/004
- Een deel van het staal (5 ml) wordt na de monsterneming gederivatiserd met DNPH (5 ml) en het gevormde formaldehyde-hydrazone wordt vervolgens geanalyseerd met UPLC (CEN/TS 17638). Het derivatiseren van een deel van het waterstaal vond in drievoud plaats.

Aangezien dit een schoorsteen met weinig vocht (1,0%) is en er geen druppels in de gasstroom aanwezig zijn, werden op deze meetlocatie niet isokinetische bemonsteringen uitgevoerd. Bij deze vergelijkende validatiemetingen werd geen rastermeting uitgevoerd. Bedoeling van de metingen is om verschillende normmethoden te vergelijken en niet om emissiegrenswaarden af te toetsen.



Figuur 18: Bemonsteringsconfiguratie voor formaldehyde aan de droge(re) schoorsteen zonder druppels

5.2.2. RESULTATEN

In totaal werden op 03/03/2022 drie achtereenvolgende metingen aan de droge(re) schoorsteen uitgevoerd. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 40.

Tabel 40: Resultaten vergelijkende metingen aan de droge(re) schoorsteen (bij gemeten O₂-gehalte)

Staal	LUC/III/004 Niet isokinetische bemonstering in water Analyse: spectrometrie	CEN/TS 17638: 2021 Niet isokinetische bemonstering in water -derivatisering met DNPH Analyse: UPLC	VDI 3862 Blatt 2 Niet isokinetische bemonstering in DNPH Analyse: UPLC
	1 gemeenschappelijke sonde met verwarmd filterhuis op 120°C		Afzonderlijke sonde met verwarmd filterhuis op 120°C
Bemonstering 1: 10:30-11:00 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
	mg CH ₂ O/Nm ³ dr		
WF 1+2	12,8	13,0 12,3 <u>12,3</u> Gem: 12,5	14,2
WF 3 (doorbraak)	<0,4	0,1 0,1 <u>0,1</u> Gem: 0,1	0,2
ΣWF1+2+3 Zonder DL	12,8	12,7	14,4
Bemonstering 2: 11:05-11:35 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
	mg CH ₂ O/Nm ³ dr		
WF 1+2	12,8	12,8 12,6 <u>12,6</u> Gem: 12,7	13,4
WF 3 (doorbraak)	<0,6	0,1 0,1 <u>0,1</u> 0,1	0,1
ΣWF1+2+3 Zonder DL	12,8	12,8	13,5
Bemonstering 3: 11:38-12:08 (aanzuigdebiet ≈ 2 l/min)			
	mg CH ₂ O/Nm ³ dr		
WF 1+2	12,8	11,5 12,1 <u>12,2</u> 11,9	13,2
WF 3 (doorbraak)	<0,6	0,2 0,2 <u>0,2</u> 0,2	0,1
ΣWF1+2+3 Zonder DL	12,8	12,1	13,3

WF: wasfles

DL: detectielimiet

5.3. OVERZICHT VERGELIJKENDE METINGEN AAN DE DROGE(RE) EN NATTE SCHOORSTEEN

Een overzicht van de meetresultaten van 27/01/2022 (natte schoorsteen) en van 03/03/2022 (drogere schoorsteen) is resp. weergegeven in Tabel 41 en Tabel 42.

Tabel 41: Overzicht resultaten van metingen aan de natte schoorsteen - 27/01/2022

Metingen aan de natte schoorsteen: 27/01/2022											
	LUC/III/004	CEN/TS 17638	VDI 3862 Blatt 2	VDI 3862 Blatt 2							
	Isokinetische bemonstering in water	Isokinetische bemonstering in water - derivatisering met DNPH	Isokinetische bemonstering in DNPH	Niet isokinetische bemonstering in DNPH							
	Analyse: spectrofotometrie	Analyse: UPLC	Analyse: UPLC	Analyse: UPLC							
	mg formaldehyde/Nm ³				gem	stdev	%rsd	% verschil TS/LUC	% verschil VDI/LUC	%verschil VDI/TS	%verschil VDI niet isok/VDI isok
Bemonstering 1: 10:46-11:16	27,5 (27,5)	27,0 (27,0)	-	31,9 (31,9)	28,8	2,7	9,4	-1,6	+16	+18	-
Bemonstering 2: 11:25-11:55	25,5 (25,5)	24,9 (24,8)	-	29,9 (29,8)	26,7	2,7	10	-2,4	+17	+20	-
Bemonstering 3: 12:08-12:38			28,5 (28,5)	29,8 (29,7)	29,1	0,9	3				+4,5
Bemonstering 4: 12:52-13:22			26,0 (26,0)	32,5 (32,4)	29,2	4,6	16				+25
Veldblanco	<1,0	0,03	<0,01								

() resultaat van de eerste 2 wasflessen; bij spectrofotometrie lagen de resultaten in de derde wasfles beneden de rapporteergrens (RG); deze RG bedraagt circa 0,4 mg/Nm³ en is hoger dan bij UPLC.

Tabel 42: Overzicht resultaten van metingen aan de droge(re) schoorsteen - 3/03/2022

Metingen aan de droge(re) schoorsteen: 3/03/2022									
	LUC/III/004	CEN/TS 17638	VDI 3862 Blatt 2						
	Niet isokinetische bemonstering in water	Niet isokinetische bemonstering in water - derivatisering met DNPH	Niet isokinetische bemonstering in DNPH						
	Analyse: spectrometrie	Analyse: UPLC	Analyse: UPLC						
	mg formaldehyde/Nm ³			gem	stdev	%rsd	% verschil TS/LUC	% verschil VDI/LUC	%verschil VDI/TS
Bemonstering 1: 10:30-11:00	12,8 (12,8)	12,7 (12,5)	14,4 (14,2)	13,3	0,9	7,0	-1,5	+12	+13
Bemonstering 2: 11:05-11:35	12,8 (12,8)	12,8 (12,7)	13,5 (13,4)	13,0	0,4	3,3	0,0	+5,9	+5,9
Bemonstering 3: 11:38-12:08	12,8 (12,8)	12,1 (11,9)	13,3 (13,2)	12,7	0,6	4,7	-5,3	+4,0	+9,9
Veldblanco	<0,6	0,03	0,2						

() resultaat van de eerste 2 wasflessen; bij spectrofotometrie lagen de resultaten in de derde wasfles beneden de rapporteergrens (RG); deze RG bedraagt circa 0,5 mg/Nm³ en is hoger dan bij UPLC.

Bij beide meetlocaties worden zeer vergelijkbare resultaten met de methode LUC/III/004 (bemonstering in water + spectrofotometrische analyse) en de CEN/TS 17638 (bemonstering in water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse) bekomen. Bij de niet isokinetische bemonsteringen aan de droge(re) schoorsteen op 03/03/2022 is er maximaal -5,3% verschil van de TS t.o.v. LUC/III/004, bij de isokinetische bemonstering aan de natte schoorsteen op 27/01/2022 -2,4%.

In de natte schoorsteen ligt de met LUC/III/004 en CEN/TS 17638 gemeten formaldehydeconcentratie ongeveer 20% lager dan de formaldehydeconcentratie gemeten met VDI.

Vanuit voorafgaande validatie in het laboratorium bleek dat SO₂ interferentie vertoont bij zowel LUC/III/004 als CEN/TS 17638 maar niet bij VDI 3862 Blatt 2. De SO₂-interferentie was functie van zowel de formaldehyde- als de SO₂-concentratie. Bij een combinatie van 22 mg/Nm³dr formaldehyde + 8 ppm SO₂ in de gasstroom werden bij validatie in het laboratorium zo'n 40% lagere meetwaarden bekomen met de LUC/III/004 en CEN/TS 17638 ten opzichte van de VDI 3862 Bl 2.

Tijdens de formaldehydemetingen aan de natte schoorsteen werd het SO₂-gehalte continu met analyzer gemeten. De gemiddelde SO₂-concentraties in het afgas tijdens de verschillende monsternemingen zijn opgenomen in Tabel 43.

Tabel 43: SO₂-concentraties gemeten in de natte schoorsteen

	ppm SO ₂
Bemonstering 1: 10:46-11:16	5,89
Bemonstering 2: 11:25-11:55	6,07
Bemonstering 3: 12:08-12:38	6,74
Bemonstering 4: 12:52-13:22	6,76

De gemeten formaldehydeconcentraties aan de natte schoorsteen lagen tijdens de veldcampagne hoger namelijk ongeveer 30 mg/Nm³ in combinatie met een iets lagere SO₂-concentratie dan de combinatie die in het laboratorium getest werd. Waarschijnlijk verklaart dit waarom de verschillen tussen LUC en TS ten opzichte van VDI tijdens de veldcampagne kleiner zijn dan tijdens de laboratoriumvalidatie.

Een tweede mogelijke verklaring voor het verschil tussen de gemeten formaldehydeconcentraties met LUC/TS versus VDI is het al dan niet isokinetisch bemonsteren in een gasstroom met druppels. Het LUC en de Technische Specificatie (TS) schrijven een isokinetische bemonstering voor bij aanwezigheid van druppels in de gasstroom, de VDI 3862 Blatt 2 niet. Een vergelijking tussen een niet isokinetische en isokinetische bemonstering met de VDI 3862 Blatt 2 werd aan de natte schoorsteen uitgevoerd tijdens bemonstering 3 en 4. Tijdens de derde bemonstering lag de formaldehydeconcentratie via niet isokinetische bemonstering 4,5% hoger dan via isokinetische bemonstering, tijdens de vierde bemonstering 25% hoger. Bij gebruik van een aanzuignozzle van 6 mm bedroeg het aan de gasmeter in te stellen aanzuigdebiet 5,8 l/min terwijl bij de niet isokinetische bemonstering met een vast aanzuigdebiet van 2 l/min bemonsterd werd. De afzuigsnelheid in de aanzuigopening tijdens de niet isokinetische bemonstering was dus lager dan de gassnelheid in het kanaal (=onderisokinetische monsterneming). Daardoor volgen druppels (met formaldehyde) toch nog hun oorspronkelijke richting en worden toch ingezogen. Een overschatting van de formaldehydeconcentratie is het gevolg. Dit zou de 25% hogere formaldehyde-concentratie tijdens bemonstering 4 kunnen verklaren. Maar het is niet duidelijk waarom tijdens bemonstering 3 slechts 4,5% verschil tussen isokinetische en niet isokinetische bemonstering bekomen werd.

De hogere formaldehydeconcentraties aan de natte schoorsteen gemeten met de VDI 3862 Bl2 ten opzichte van LUC/III/004 en CEN/TS 17638 kunnen dus zowel het gevolg zijn van:

- De aanwezigheid van SO₂ in het afgas dat interfereert bij LUC/III/004 en CEN/TS 17638 maar niet bij VDI 3862 Bl 2;
- Het onderisokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels in het afgas.

Bij de meetlocatie met droge(re) schoorsteen worden met de methode VDI 3862 Blatt 2 (niet isokinetische bemonstering rechtstreeks in DNPH+UPLC analyse) eveneens hogere formaldehydeconcentraties bekomen, al zijn de verschillen kleiner dan aan de natte schoorsteen. VDI 2862 Blatt 2 geeft 4 tot 12% hogere formaldehydeconcentraties ten opzichte van LUC/III/004. Bij deze locatie werd een afgasstaal in een gaszak bemonsterd en werd de SO₂-concentratie achteraf met SO₂-analyzer in het laboratorium gemeten. Er werd geen verschil gemeten ten opzichte van omgevingslucht (<0,5 mg/Nm³ SO₂ of < 0,2 ppm). Er is dus geen SO₂ in dit afgas aanwezig. Bij deze locatie kunnen de met de VDI 3862 Blatt 2 hogere gemeten formaldehydeconcentraties dus niet verklaard worden door SO₂-interferentie bij de andere methoden. Bij deze locatie wordt met alle methoden niet isokinetisch bemonsterd dus deze factor kan ook niet tot verschillen geleid hebben. Bij de labovalidaties werden met de VDI 3862 Bl 2 in afwezigheid van SO₂ vergelijkbare formaldehyde terugvindingen bekomen als met LUC/III/004 en CEN/TS 17638.

Bij gebruik van drie wasflessen zonder frit waarbij de laatste wasfles afzonderlijk geanalyseerd wordt, wordt steeds voldaan aan het criterium voor absorptie-efficiëntie vanuit de CEN/TS 17638 ($\leq 5\%$ van de totale hoeveelheid in de laatste wasfles). Bij de spectrofotometrische analyse liggen alle formaldehydeconcentraties in de laatste wasfles beneden de rapporteergrens van 0,27 mg formaldehyde/l. Omgerekend met het aangezogen volume en de hoeveelheid absorptievloeistof komt dit overeen met zo'n 0,4 mg/m³ formaldehyde. Bij UPLC-analyse van de waterstalen waaraan DNPH voor derivatisering na de bemonstering werd toegevoegd, wordt rond 0,006 mg formaldehyde/l in de laatste wasfles gemeten wat bij eenzelfde aangezogen volume en hoeveelheid absorptievloeistof en rekening houdend met een verdunningsfactor 2 overeenkomt met 0,02 mg formaldehyde/Nm³droog. Er is dus geen doorbraak naar de derde wasfles.

Bij de rechtstreekse bemonstering in DNPH werd maximum 0,1 mg/l formaldehyde in de laatste wasfles gemeten. Met een bemonsterd gasvolume rond 60 Nldr en een hoeveelheid absorptievloeistof in de laatste wasfles rond 100 g, komt dit overeen met een formaldehydeconcentratie van 0,2 mg formaldehyde/Nm³droog.

HOOFDSTUK 6. BESLUIT

Tijdens laboratoriumtesten onder gecontroleerde omstandigheden werd de performantie (juistheid, reproduceerbaarheid en interferenties) van drie meetmethoden voor de bepaling van formaldehyde in emissies vergeleken:

- De huidig in Vlaanderen verplicht toe te passen compendiummethode LUC/III/004, afgeleid van EPA methode 316, waarbij een monsterneming in water wordt toegepast en het formaldehyde in de absorptievloeistof na de monsterneming spectrofotometrisch geanalyseerd wordt met de pararosanilinemethode;
- De DNPH-methode vanuit een draft technische specificatie (TS) die bij start van de studie binnen CEN/TC 264/WG 40 in ontwikkeling was en in 2021 gefinaliseerd en gepubliceerd werd als CEN/TS 17638 waarbij een bemonstering in water wordt toegepast, het formaldehyde in de absorptievloeistof na de bemonstering met 2,4-DNPH reagens gederiviseerd wordt en het formaldehyde-derivaat met UPLC geanalyseerd wordt;
- Methode VDI 3862 Blatt 2 waarbij formaldehyde in de gasstroom rechtstreeks in een 2,4-DNPH oplossing bemonsterd wordt en het formaldehydederivaat achteraf met UPLC geanalyseerd wordt.

Gasstromen met verschillende concentraties aan formaldehyde en interferenten werden gegenereerd met behulp van de generatie-infrastructuur van het referentielaboratorium.

De reproduceerbaarheid, dit is de spreiding op de gemiddeld gemeten formaldehydeconcentratie per concentratieniveau, van alle drie geteste methoden is goed.

De juistheid gemeten t.o.v. de gegenereerde formaldehydeconcentratie van de compendiummethode LUC/III/004, de DNPH-methode vanuit de Technische Specificatie en de DNPH-methode volgens de VDI 3862 Blatt 2 is goed. Met alle methoden worden recoveries rond 100% bekomen.

Vanuit doorbraaktesten waarbij de twee gebruikte wasflessen afzonderlijk geanalyseerd werden, blijkt dat bij de compendiummethode LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de Technische Specificatie (TS) niet voldaan wordt aan het criterium voor de absorptie-efficiëntie vanuit de TS ($\geq 95\%$ van de totale hoeveelheid formaldehyde in de eerste wasfles). Rond 10% van de totale formaldehydeconcentratie wordt in de tweede wasfles teruggevonden. Bij de DNPH-methode volgens de VDI 3862 Blatt 2 is dit slechts maximum 2,8% en wordt dus geen doorbraak naar de tweede wasfles vastgesteld. Bij gebruik van 3 wasflessen bij latere labovalidatietesten waarbij de inhoud van de eerste twee wasflessen werd samengevoegd en de laatste wasfles afzonderlijk geanalyseerd werd, werden nog slechts verwaarloosbare concentraties in de derde wasfles gemeten.

De interferentie van SO_2 , NO_2 , NH_3 en acetaldehyde bij toepassing van LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de Technische Specificatie voor formaldehyde werd nagegaan bij een formaldehydeconcentratie rond de huidige algemene emissiegrenswaarde ($20 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$). De concentratie van iedere potentiële interferent in de gasstroom bedroeg 20 ppm. Tijdens deze initiële interferentietesten bleek SO_2 een sterke interferent bij de methode LUC/III/004 en de DNPH-methode vanuit de TS bij de geteste formaldehyde- en SO_2 -concentratie. Er werd geen significante

interferentie van NO₂, NH₃ en acetaldehyde op de formaldehydemeting met beide methoden vastgesteld.

Na de laboratoriumtesten in 2019 werden de verschillende meetmethoden begin 2020 bij twee meetlocaties in de praktijk vergeleken. Bij één locatie was weinig vocht in de schoorsteen aanwezig, bij de tweede locatie was veel vocht (druppels!) aanwezig. Bedoeling was om aan de schoorstenen van beide meetlocaties simultane bemonsteringen met alle drie meetmethoden toe te passen om het effect van het al dan niet isokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels te onderzoeken. De aanwezigheid van druppels in de gasstroom -naast te verwachten interferenten- waren belangrijke punten bij de keuze van de meetlocaties. De VDI 3862 Blatt 2 DNPH methode vereist nl. geen isokinetische bemonstering wat mogelijk tot een afwijkende meetwaarde kan leiden. Aan de droge schoorsteen werden drie achtereenvolgende bemonsteringen met de drie verschillende meetmethoden uitgevoerd. Voor de verschillende meetmethoden werd gebruik gemaakt van één gezamenlijke verwarmde aanzuigsonde met verwarmde filter op 120°C. Aangezien het afgas hier weinig vocht bevat en geen druppels aanwezig zijn, werden alle bemonsteringen op deze meetlocatie niet isokinetisch uitgevoerd.

Bij aanwezigheid van druppels in het afgas dient conform LUC/III/004 en de TS een isokinetische monsterneming te worden uitgevoerd, terwijl de VDI 3862 Blatt 2 dit niet vereist. Aan de natte schoorsteen was de initiële opzet om isokinetische bemonsteringen met LUC/III/004 en de TS uit te voeren en te vergelijken met een niet isokinetische bemonstering met de methode VDI 3862 Blatt 2. Door technische problemen was slechts één sonde beschikbaar en kon de parallelle bemonstering volgens de VDI niet uitgevoerd worden. Er werd eveneens slechts één monsterneming voor de andere methoden uitgevoerd.

Bij beide meetlocaties worden zeer vergelijkbare resultaten met de methode LUC/III/004 en de TS bekomen. Bij de niet isokinetische bemonsteringen van het afgas van de droge schoorsteen is er maximaal 3,7% verschil van de TS t.o.v. LUC/III/004, bij de isokinetische bemonstering van het afgas van de natte schoorsteen -4%.

Bij de meetlocatie met droge(re) schoorsteen worden met de methode VDI 3862 Blatt 2 (niet isokinetische bemonstering rechtstreeks in DNPH+UPLC analyse), na correctie voor de dichtheid van de stalen (nagenoeg acetonitrile van het DNPH) echter zo'n 20 à 30% hogere formaldehydeconcentraties bekomen. Bij de labovalidaties werden in afwezigheid van SO₂ zoals bij deze locatie vergelijkbare terugvindingen van formaldehyde ten opzichte van de andere twee meetmethoden bekomen (zie Tabel 32). De oorzaak van de hogere terugvinding bij rechtstreekse bemonstering in DNPH volgens de VDI 3862 Blatt 2 op deze locatie is dus onduidelijk.

In het afgas van de natte schoorsteen was maximaal 8 ppm SO₂ aanwezig. Bij de validatie in het labo bleek dat bij een formaldehydeconcentratie rond de EGW en de aanwezigheid van 20 ppm SO₂ in de gasstroom slechts 7% van de gegeneerde formaldehydeconcentratie met LUC/III/004 gemeten werd en 60% met de TS methode (zie Tabel 25). Aangezien tijdens de veldvalidatie vergelijkbare formaldehydeconcentraties met beide methoden gemeten werden, lijkt SO₂ hier niet te interfereren.

Omwille van de verschillende resultaten tussen labovalidatie en veldcampagne bij aanwezigheid van SO₂ in de gasstroom, werden in 2021 gasstromen met verschillende formaldehydeconcentraties en SO₂-concentraties onder gecontroleerde laboratoriumomstandigheden gegenereerd die met de verschillende meetmethoden bemonsterd werden. Dit aanvullend laboratoriumonderzoek met resp. 20 en 60 mg/Nm³dr formaldehyde in combinatie met resp. 8 en 20 ppm SO₂ wees uit dat de vastgestelde interferentie van SO₂ functie is van zowel de SO₂-concentratie als van de formaldehydeconcentratie. Eenzelfde SO₂-concentratie geeft meer interferentie bij een lagere

formaldehyde-concentratie. Bij eenzelfde formaldehyde-concentratie neemt de interferentie toe bij een stijgende SO₂-concentratie.

Bij een combinatie van 60 mg/Nm³ dr formaldehyde met 8 ppm SO₂, vergelijkbare condities als in het afgas van de natte schoorsteen, bedraagt de terugvinding van formaldehyde zo'n 80% bij de DNPH-methode vanuit de CEN/TS 17638 (= gefinaliseerde draft TS) en 86% bij LUC/III/004. Beide methoden leveren dus ook in het labo vrij vergelijkbare terugvinden op, maar bij gelijkaardige condities wel lagere recoveries dan die van de DNPH-methode volgens VDI 3862 Blatt 2. Er kan dus een (beperkte) onderschatting van de gemeten formaldehydeconcentraties op deze locatie zijn, maar dit kon niet bevestigd worden aangezien met de VDI-methode omwille van technische problemen met apparatuur geen meting uitgevoerd kon worden.

In 2022 werd de veldcampagne van 2020 herhaald op identiek dezelfde meetlocaties. Bij die herhaalde metingen worden bij beide meetlocaties eveneens zeer vergelijkbare resultaten met de methode LUC/III/004 (bemonstering in water + spectrofotometrische analyse) en de CEN/TS 17638 (bemonstering in water + derivatisering met DNPH+UPLC analyse) bekomen. Bij de niet isokinetische bemonsteringen aan de droge(re) schoorsteen op 03/03/2022 is er maximaal -5,3% verschil van de Technische Specificatie t.o.v. LUC/III/004, bij de isokinetische bemonstering aan de natte schoorsteen op 27/01/2022 -2,4%.

In de natte schoorsteen ligt de met LUC/III/004 en CEN/TS 17638 gemeten formaldehydconcentratie ongeveer 20% lager dan de formaldehydeconcentratie gemeten met VDI 3862 Blatt2. De hogere formaldehydeconcentraties aan de natte schoorsteen gemeten met de VDI 3862 Blatt2 ten opzichte van LUC/III/004 en CEN/TS 17638 kunnen zowel het gevolg zijn van:

- De aanwezigheid van SO₂ in het afgas (5,89 tot 6,76 ppm) dat interfereert bij LUC/III/004 en CEN/TS 17638 maar niet bij VDI 3862 Blatt 2;
- Het onderisokinetisch bemonsteren bij aanwezigheid van druppels in het afgas.

Bij de meetlocatie met droge(re) schoorsteen worden met de methode VDI 3862 Blatt 2 (niet isokinetische bemonstering rechtstreeks in DNPH+UPLC analyse) eveneens hogere formaldehydeconcentraties bekomen, al zijn de verschillen kleiner dan aan de natte schoorsteen. VDI 3862 Blatt 2 geeft 4 tot 12% hogere formaldehydeconcentraties ten opzichte van LUC/III/004. Bij deze locatie werd een afgasstaal in een gaszak bemonsterd en werd de SO₂-concentratie achteraf met SO₂-analyzer in het laboratorium gemeten. Er werd geen verschil gemeten ten opzichte van omgevingslucht (<0,5 mg/Nm³ SO₂ of < 0,2 ppm). Er is dus geen SO₂ in dit afgas aanwezig. Bij deze locatie kunnen de iets hogere gemeten formaldehydeconcentraties met de VDI 3862 Blatt 2 dus niet verklaard worden door SO₂-interferentie bij de andere methoden. Bij deze locatie wordt met alle methoden niet isokinetisch bemonsterd dus deze factor kan ook niet tot verschillen geleid hebben. Bij de labovalidaties werden met de VDI 3862 Blatt 2 in afwezigheid van SO₂ vergelijkbare formaldehyde-concentraties gemeten als met LUC/III/004 en CEN/TS 17638. Er is dus geen onmiddellijke verklaring voor de iets hogere meetwaarden voor de VDI 3862 Blatt 2 bij de meetcampagne aan de droge(re) schoorsteen.

LITERATUURLIJST

- ⁱ LUC/III/004 Bepaling van het gehalte gasvormig formaldehyde in een gaskanaal
https://esites.vito.be/sites/reflabos/2013/Online%20documenten/LUC_III_004.pdf
- ⁱⁱ Method 316 - Sample and Analysis for Formaldehyde Emissions in the Mineral Wool and Wool Fiberglass Industries
https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-08/documents/method_316.pdf
- ⁱⁱⁱ EPA Method 0011 Sampling for selected aldehyde and ketone emissions from stationary sources
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/0011.pdf>
- ^{iv} VDI 3862 Blatt 2 Messen gasförmiger Emissionen Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren Gaswaschflaschen-Methode
- ^v W. Swaans, R. Brabers, R. Mannaerts, A. Borburgh, Validatie van de bemonstering van formaldehyde volgens EPA-methode 0011 en aansluitende HPLC analysemethode (DNPH-methode), VITO-rapport 2003/MIM/R/138, november 2003
https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2003_validatierapport_formaldehyde_DNPH-methode.pdf
- ^{vi} CEN/TC/264/WG40, Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of formaldehyde — Manual method, Draft April 2019
(in 2021 gepubliceerd als CEN/TS 17638)
- ^{vii} W. Swaans, R. Brabers, W. Aerts, Validatie van de bemonstering en spectrofotometrische analyse van formaldehyde volgens EPA-methode 316, VITO-rapport 2003/MIM/R/137, november 2003
https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2003_validatierapport_formaldehyde_EPA-methode.pdf

BIJLAGE A: SAMENVATTING NORMEN VOOR FORMALDEHYDE

Norm	Minimum wasflessen	aantal	Type wasflessen	Type absorptive- vloeistof	Hoeveelheid absorptive- vloeistof	Aanzuig- debiet	Koeling tijdens meting verplicht	Minimum absorptie- efficiëntie eerste wasfles	Afzonderlijke WF	analyse	Gebruik filter? In of buiten schouw?	Verwarming sonde, filter, leidingen tot aan de wasflessen?	Isokinetische bemonstering vereist	Verwijzing naar EN 15259 voor punten, strategie?	Analyse	Zuivering, extractie?
VDI 3862 Blatt 2	2		Wasflessen met frit Volume 100 ml	2,4 zure DNPH in acetonitrile	20 ml per wasfles	0,5 l/min	Ja, bv ijsbad (acetonitrile is zeer vluchtig!)	95%	Ja altijd		Zeker bij hoge stofgehaltenes Op figuur buiten de schouw, maar geen expliciete melding dat dit standaard moet	Ja, indien nodig =bij risico op condensatie	Niet vermeld in norm	Neen	HPLC	Neen, rechtstreeks geïnjecteerd
CEN draft TS Versie 2019- 04	2		Wasflessen met of zonder frit Volume 100 of 250 ml (bij hoge vochtgehaltenes)	water	Volume wasfles 100 ml: 30 ml/wasfles Volume wasfles 250 ml: 75-100 ml per wasfles	Volume wasfles 100 ml: 0,5 – 2 l/min Volume wasfles 250 ml: 1,5 – 2,5 l/min	Ja (water of ijs) Volgens figuur niet optioneel, volgens tekst optioneel	95% in eerste WF max 5% in laatste WF of concentratie in laatste WF < QL analyse	Ja, minstens 1 x per meetreeks en 1x per dag		Filter buiten de schouw of bij afwezigheid druppels in de schouw	Ja, temperatuur filter/sonde tussen 120 en 130°C bij verwarmde filter buiten de schouw	Ja, bij aanwezigheid druppels (eveneens rastermeting)	ja	HPLC of fotometrie	
EPA 316	4 (eigenlijk gevuld met absorptievloeistof)	2	1ste, 3de en 4de volgens het gemodificeerde Greenburg- Smith design (zie norm) en de 2de impinger met een standaard tip) Dit type impinger heeft een volume van 500 ml en is geschikt voor hoge gassnelheden	water	100 ml water in de eerste twee impingers (te verhogen naar 200 ml/impinger of gebruik van extra impingers bij hoge concentraties) 3 ^{de} impinger: leeg	1 uur bemonsteren waarbij in totaal zo’n 30 cu ft bemonsterd wordt (≈ 850 liter) → zo’n 14 l/min	Ja, ijsbad	Niet gespecificeerd	Ja, indien doorbraak	check	Neen	Glazen liner op een temperatuur van (120 ± 14) °C	ja	neen	Pararosanilinemethode (= fotometrie)	Neen

Norm	Minimum wasflessen	aantal	Type wasflessen	Type absorptive- vloeistof	Hoeveelheid absorptive- vloeistof	Aanzuig- debiet	Koeling tijdens meting verplicht	Minimum absorptie- efficiëntie eerste wasfles	Afzonderlijke WF	analyse	Gebruik filter? In of buiten schouw?	Verwarming sonde, filter, leidingen tot aan de wasflessen?	Isokinetische bemonstering vereist	Verwijzing naar EN 15259 voor punten, strategie?	Analyse	Zuivering, extractie?
EPA 0011	minstens impingers (1ste, 3de, 4de en 5de volgens het gemodificeerde Greenburg-Smith design en de 2de impinger met een standaard tip)	5	1ste, 3de, 4de en 5de volgens het gemodificeerde Greenburg- Smith design en de 2de impinger met een standaard tip	Waterige zure 2,4 DNPH	3 gevuld met absorptievloeistof (1 x 200 ml en 2 x 100 ml)	Binnen 10% isokinetisch Debiet lager dan 28 l/min	Ja, afhankelijk van de omgevingstemperatuur	Niet gespecificeerd	Ja, indien doorbraak	check	neen	Temperatuur sonde mag (120 ± 14) °C niet overschrijden	ja	neen	HPLC	Ja, extractie, solvent-wissel, opconcentratie
LUC/III /004	2		Standaard impinger (geen frit → opm: wel frit op figuur) Volume 250 ml	water	75 à 100 ml	± 5 l/min	Ja, ijsbad	Max 5% in laatste WF/impinger Of conc in laatste WF < 5 < DL	minstens eenmalig bij de gekozen bemonsteringsuitrusting en bemonsteringscondities (aanzuigdebiet, tijd)		Ja (tenzij geen stof in de gasstroom), buiten de schouw	Ja, op 120°C	Ja, bij aanwezigheid druppels (eveneens rastermeting)	ja	Pararosanilinemethode (= fotometrie) Het staal moet eerst 2 uur op kamertemperatuur komen (na koeling).	Neen

BIJLAGE B: VALIDATIEPLAN LABORATORIUMTESTEN

**bereid door analysedienst*

*** indien interferentie voor een component wordt vastgesteld, nog extra concentraties testen*

OPM: OVERAL IJSKOELING GEBRUIKEN

Validatieplan formaldehyde 2021 (juni)

Interferentietest SO₂ bij verschillende concentraties SO₂/formaldehyde

Generatie vanuit 23,5% formaldehyde, methanolvrij

Formaldehyde-concentratie	SO ₂ -concentratie	Aantal parallelle treinen*	Absorptievloeistof	Analyse	Watergehalte	Aanzuigdebiet	Duur
≈ 20 mg/Nm ³	0 ppm	4 in totaal waarvan 2 (4 potten 500ml) – (12 potjes 10 ml) 2 (4 glazen potten 500ml)	Gedeïoniseerd water HPLC-reagens	Spectrofotometrie 5 ml waterstaal + 5 ml DNPH; analyse UPLC UPLC	0% 	2 l/min 2 l/min	30 min
≈ 20 mg/Nm ³	8 ppm (= maximum SO ₂ - concentratie als bij Bospan)	4 in totaal waarvan 2 2	Gedeïoniseerd water HPLC-reagens	Spectrofotometrie 5 ml waterstaal + 5 ml DNPH; analyse UPLC UPLC	0% 	2 l/min 2 l/min	30 min
≈ 20 mg/Nm ³	20 ppm	4 in totaal waarvan 2 2	Gedeïoniseerd water HPLC-reagens	Spectrofotometrie 5 ml waterstaal + 5 ml DNPH; analyse UPLC UPLC	0% 	2 l/min 2 l/min	30 min
≈ 60 mg/Nm ³ (3x EGW en ≈conc Bospan- conc daar zelfs 70 mg/Nm ³ bij O ₂ gemeten)	8 ppm (= maximum SO ₂ - concentratie als bij Bospan)	4 in totaal waarvan 2 2	Gedeïoniseerd water HPLC-reagens	Spectrofotometrie 5 ml waterstaal + 5 ml DNPH; analyse UPLC UPLC	0% 	2 l/min 2 l/min	30 min
≈ 60 mg/Nm ³ (3x EGW en ≈conc Bospan- conc daar zelfs 70 mg/Nm ³ bij O ₂ gemeten)	8 ppm (= maximum SO ₂ - concentratie als bij Bospan)	4 in totaal waarvan 2 2	Gedeïoniseerd water HPLC-reagens	Spectrofotometrie 5 ml waterstaal + 5 ml DNPH; analyse UPLC UPLC	25% water (=H ₂ O% Bospan)	2 l/min 2 l/min	30 min

* iedere trein 3 impingers! – na bemonstering IMP 1 +2 samen en IMP 3 afzonderlijk (= doorbraaktest)

12 impingers - 4 Tecora's of analoog- Ijs

24 potten plastic – 500 ml (water imp 1+2 en imp 3)

24 potten glas – 500 ml (DNPH opl imp 1+2 en imp 3)

72 potjes 10 ml (water imp 1+2 en imp 3: 5 ml opl + 5 ml DNPH in 3 voud)

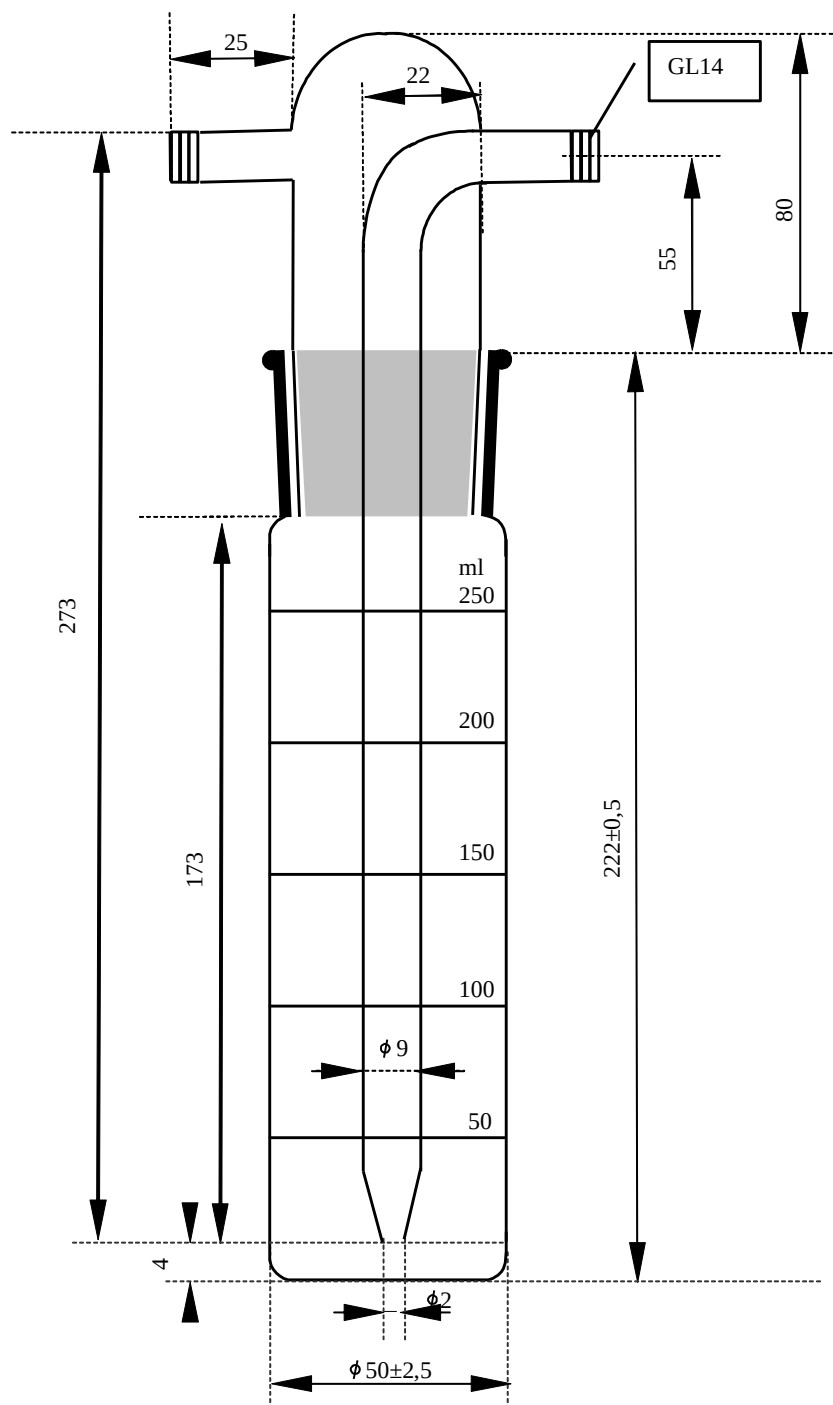
Blanco oplossingen/dag: blanco DNPH opl + blanco upw : 2 dagen dus 2 glazen 500 ml + 2 plasticen 500 ml.

Totaal : 30 plasticen potten 500 ml – 30 glazen 500ml -- 75 potjes 10 ml

VANUIT 37% formaldehyde, 10% methanol:

Formaldehyde-concentratie	SO ₂ -concentratie	Aantal parallelle treinen*	Absorptievloeistof	Analyse	Watergehalte	Aanzuigdebiet	Duur
≈ 20 mg/Nm ³	0 ppm	4 in totaal waarvan 2	Gedeïoniseerd water	Spectrofotometrie 5 ml waterstaal + 5 ml DNPH; analyse UPLC	0%	2 l/min	30 min
		2	HPLC-reagens	UPLC		2 l/min	

BIJLAGE C: SCHETS VAN DE GEBRUIKTE IMPINGER



BIJLAGE D: GENERATIE-INSTELLINGEN

