

**REFERENTIEWERK "LUCHT"
LABS 2004-2
(LuchtAnalyse en BemonsteringsSchema)**

**F. Maes, D. Poelmans, L. Verbeke, M. Spruyt, R. Bormans, E. Goelen, F.
Vanhoof en R. De Fré**

**Interlaboratoriumvergelijking voor de identificatie en kwantitatieve
bepaling van organische componenten in emissies
(23 september 2004)**

**Externe kwaliteitscontrole voor erkende en kandidaat-erkende
laboratoria "lucht"**

2005/MIM/R/001

Expertisecentrum Milieumetingen

Februari 2005

INHOUD

Managementssamenvatting.....	3
1. Inleiding	4
2. Referentie-afgas	4
3 Verwerking van de resultaten.....	5
3.1 Kwantitatieve bepaling van gekende organische componenten	5
3.1.1 Identificatie	5
3.1.2 Kwantitatieve bepaling	6
3.2 Identificatie van organische componenten d.m.v. GC-MS.....	17
4 Bespreking.....	19
4.1. Beoordelingscriteria	19
4.2. Overige resultaten	19

Managementssamenvatting

In het kader van de externe kwaliteitscontrole voor erkende en kandidaat-erkende laboratoria "lucht", werd op 23 september 2004 een interlaboratoriumvergelijking georganiseerd voor de identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten in emissies (LABS 2004-2).

Hiertoe werd er een afgas aangeboden met daarin organische componenten met een constante concentratie gedurende de looptijd van twee uren.

De oefening had tot doel :

1. gekende componenten in het aangeboden afgas kwantitatief te bepalen;
2. de organische componenten in de te bemonsteren emissie te identificeren d.m.v. GC-MS.

Elk labo dient voor de kwantitatief te bepalen componenten drie resultaten door te geven. Hiermee wordt dan de systematische fout, de relatieve standaarddeviatie en de meetonzekerheid berekend. Tevens wordt er nagegaan welke componenten de labo's in het afgas geïdentificeerd hebben.

De waarde voor de systematische fout wordt gebruikt als criterium: er zijn 4 labo's die voor alle acht de te kwantificeren componenten zijnde benzeen, ethylbenzeen, o-xyleen, 2-butanon, 4-methyl-2-pentanon, trichloormethaan, ethylacetaat en n-butylacetaat onder de 20 % waarde blijven. Indien een labo voor twee opeenvolgende ringtesten aan dit 20 % criterium voldoet kan het labo vrijgesteld worden voor de volgende erkenningsproef voor de componenten die tijdens deze twee ringtesten aan bod gekomen zijn. Deze ringtest wordt als test 1 aangenomen. Laboratoria 4, 5, 6 en 9 behoren tot deze groep.

Anderzijds, laboratoria 7, 11 en 13 moeten een actieplan opstellen omdat ze voor meer dan twee van de acht componenten de 20 % waarde overschrijden.

Uit de identificatie-test blijkt dat vier laboratoria (1, 3, 5 en 8) niet meer of niet minder componenten identificeren dan de negentien aanwezige.

1. Inleiding

De kwantitatief te bepalen componenten werden gekozen uit parameterpakket 12 uit Vlarem II onder bijlage 1.3.2.2. “Opdrachten erkende laboratoria in het kader van luchtverontreiniging”. Groep 12 is het basispakket organische componenten in emissies, dat bemonstering inhoudt van aromatische koolwaterstoffen, alifatische halogeenkoolwaterstoffen, esters en ketonen. De kwalitatief te bepalen componenten zijn door de VITO geselecteerd uit de lijst vermeld in bijlage 4.4.2 van het Vlarem-II-reglement en behoren tot parameterpakket 12 en 13.

Dertien labo's hebben aan de oefening deelgenomen.

Aan de hand van overzichtstabellen en -grafieken in dit rapport wordt de laboratoria de mogelijkheid geboden om de kwaliteit van de eigen metingen te situeren t.o.v. de andere laboratoria en de referentiewaarden.

De begeleidende brief, het antwoordformulier, de gebruikte analytische methode van elk labo en een lijst van de deelnemers worden in annex gegeven.

De resultaten worden op anonieme basis verwerkt. Elk deelnemend labo kent enkel zijn eigen nummer. De volgorde van de nummers is willekeurig en niet gekoppeld aan enig criterium.

2. Referentie-afgas

De referentie-atmosfeer bestond uit 8 kwantitatief (tabel 1) en 19 kwalitatief te bepalen componenten (tabel 2). Het aangeboden afgas was droog. Het zuurstofgehalte bedroeg 0 %, de proef werd uitgevoerd in N₂.

Voor de generatie van de organische componenten is gebruik gemaakt van een capillaire dosage systeem (ref. 1), de verdunningsdebieten werden gegenereerd met behulp van thermische massadebietregelaars, die gekalibreerd worden met referentie naar een primaire standaard. Alle concentraties zijn berekend steunende op gegevens bekomen door referentie naar primaire standaarden.

Tabel 1 : Kwantitatief te bepalen componenten

Polluent	Concentratie (mg/Nm ³) (*)
benzeen	10,0
ethylbenzeen	66,8
o-xyleen	99,5
2-butanon	179,2
4-methyl-2-pentanon	120,7
trichloormethaan	16,2
ethylacetaat	101,6
n-butylacetaat	246,8

(*) Normaalcondities gerefereerd naar 0°C, 1013 mbar, droog gas
De gecumuleerde fout op de concentraties bedraagt maximaal ± 3 %.

Tabel 2 : Kwalitatief te bepalen componenten

Polluent	Concentratie (mg/Nm ³) (*)
benzeen	10,0
ethylbenzeen	66,8
o-xyleen	99,5
2-butanon	179,2
4-methyl-2-pentanon	120,7
trichloormethaan	16,2
ethylacetaat	101,6
n-butylacetaat	246,8
4-methylcyclohexanon	103,2
octaan	142,9
tolueen	71,4
1-hepteen	51,5
hexaan	181,7
1-hexeen	132,1
cyclohexanon	103,7
dibutylether	84,1
ethylacrylaat	6,8
ethanol	57,5
methanol	115,0

(*) Normaalcondities gerefereerd naar 0°C, 1013 mbar, droog gas

De stabiliteit van de organische componenten in het afgas werd gedurende de hele ringtest opgevolg m.b.v. GC-FID. De relatieve standaarddeviaties op de concentratie van de kwantitatief te bepalen componenten zijn component-afhankelijk en worden berekend op twaalf meetresultaten. Ze situeren zich typisch tussen 0,5 en 3,5 % RSD. Vroeger uitgevoerde validatietesten hebben de homogeniteit van de concentraties in de ringleiding aangetoond. Bij metingen vooraan, in het midden en achteraan de ringleiding bevinden alle waarden zich binnen een grens van 2% rond de waarden van de stabiliteitsmetingen, metingen op dezelfde plaats gedurende een bepaalde periode.

3 Verwerking van de resultaten

3.1 Kwantitatieve bepaling van gekende organische componenten

In het aangeboden afgas dienen 8 organische componenten kwantitatief bepaald te worden. Vier andere organische stoffen - die opgegeven waren als zijnde mogelijk aanwezig - kwamen niet in het afgas voor. De concentratie van de aanwezige pollutanten was groter dan 0,1 maal de algemene emissiegrenswaarde.

3.1.1 Identificatie

De resultaten van de uitgevoerde screenings zijn in tabel 3 weergegeven. De identificatie werd door de labo's uitgevoerd a.h.v. retentietijden en/of massaspectra.

Labo 8 geeft aan dat er methylacrylaat aanwezig is, nl. een waarde hoger dan 0,1 maal de EGW (EGW = 20 mg/Nm³). Labo's 9 en 13 meten 2-methylcyclohexanon, terwijl in werkelijkheid het isomeer 4-methylcyclohexanon aanwezig is. De andere niet-aanwezige componenten (1,2-dichloorethaan en 1,1,1-trichloorethaan) worden door geen enkel labo gedetecteerd. Labo 9 geeft aan dat ze de componenten trichloormethaan en ethylacetaat "niet gemeten" hebben.

Tabel 3 : Geïdentificeerde organische componenten

Geïdentificeerde polluenten	Labo												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 ^(*)	10	11	12	13
benzeen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ethylbenzeen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
o-xyleen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2-butanon	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2-methylcyclohexanon									x				x
4-methyl-2-pentanon	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
trichloormethaan	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	x	x	x
1,2 dichloorethaan													
1,1,1-trichloorethaan													
ethylacetaat	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	x	x	x
methylacrylaat								x					
n-butylacetaat	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

(*): labo 9 geeft bij trichloormethaan, ethylacetaat en methylacrylaat aan dat die componenten "niet gemeten" zijn.

3.1.2 Kwantitatieve bepaling

De meetwaarden van de deelnemende laboratoria zijn weergegeven in de tabellen 4 t.e.m. 11 en de grafieken 1 t.e.m. 8.

In de tabellen worden volgende afkortingen gebruikt :

- R1 tot R3 : de waarden van de verschillende individuele resultaten (mg/Nm³) zoals opgegeven door de laboratoria
- G : het gemiddelde van de verschillende individuele resultaten (mg/Nm³);
- SD : de standaardafwijking van de verschillende individuele resultaten (mg/Nm³)
- RSD % : de standaardafwijking van de verschillende individuele resultaten, gedeeld door de gemiddelde waarde (mg/Nm³) uitgedrukt in %
- SF % : het verschil van het gemiddelde met de referentiewaarde uitgedrukt in %

$$MO\% = \frac{|G - REF| + 2xSD}{REF} \times 100$$

- : de totale meetonzekerheid (ref. 2)

Hierbij dient opgemerkt te worden dat deze definitie en de evaluatie enkel voor de beoordeling van de ringtest geldt. Ze komt niet in de plaats van de ISO 17025 eis dat elk labo zijn MO moet evalueren.

Een andere bemerking is dat een RSD met n=3 een zeer ruwe benadering geeft.

Tabel 4 : Resultaten van benzeen in het aangeboden afgas

Benzeen								
Referentiewaarde : $10,0 \pm 0,3$ mg/Nm ³								
Labo	R1 (mg/Nm ³)	R2 (mg/Nm ³)	R3 (mg/Nm ³)	G (mg/Nm ³)	SD (mg/Nm ³)	RSD (%)	SF (%)	MO (%)
1	9,6	9,5	9,5	9,5	0,1	0,6	-5	6
2	5,5	4,7	5,4	5,2	0,4	8,4	-48	57
3	9,9	9,9	9,9	9,9	0,0	0,0	-1	1
4	10,1	10,2	10,0	10,1	0,1	1,0	1	3
5	8,3	8,1	8,2	8,2	0,1	1,2	-18	20
6	10,3	9,9	9,8	10,0	0,3	2,6	0	5
7	9,2	9,1	9,0	9,1	0,1	1,1	-9	11
8	11	11	11	11	0	0,0	10	10
9	9,4	8,9	8,8	9,0	0,3	3,6	-10	16
10	11,7	11,6	11,2	11,5	0,3	2,3	15	20
11	4,96	5,02	4,94	4,97	0,04	0,8	-50	51
12	9,27	9,06	9,79	9,37	0,38	4,0	-6	14
13	11	9	11	10	1	11,2	3	26

Tabel 5 : Resultaten van ethylbenzeen in het aangeboden afgas

Ethylbenzeen								
Referentiewaarde : $66,8 \pm 2,0$ mg/Nm ³								
Labo	R1 (mg/Nm ³)	R2 (mg/Nm ³)	R3 (mg/Nm ³)	G (mg/Nm ³)	SD (mg/Nm ³)	RSD (%)	SF (%)	MO (%)
1	59	59	58	59	1	1,0	-12	14
2	76	61	70	69	8	10,9	3	26
3	66	66	67	66	1	0,9	-1	2
4	70,4	68,6	70,2	69,7	1,0	1,4	4	7
5	61	60	60	60	1	1,0	-10	11
6	62	66,1	67,8	65,3	3,0	4,6	-2	11
7	47,1	46,2	43,6	45,6	1,8	4,0	-32	37
8	72	76	76	75	2	3,1	12	19
9	55,7	57,1	56,5	56,4	0,7	1,2	-16	18
10	76,2	74,9	75,2	75,4	0,7	0,9	13	15
11	32,3	32,6	32,2	32,4	0,2	0,6	-52	52
12	57,1	56,2	62,5	58,6	3,4	5,8	-12	22
13	71	56	68	65	8	12,2	-3	26

Tabel 6 : Resultaten van o-xyleen in het aangeboden afgas

Ortho-xyleen								
Referentiewaarde : 99,5 ± 3 mg/Nm ³								

Labo	R1 (mg/Nm ³)	R2 (mg/Nm ³)	R3 (mg/Nm ³)	G (mg/Nm ³)	SD (mg/Nm ³)	RSD (%)	SF (%)	MO (%)
1	95	95	94	95	1	0,6	-5	6
2	104	85	96	95	10	10,0	-5	24
3	98	102	101	100	2	2,1	1	5
4	103,0	103,0	97,1	101,0	3,4	3,4	2	8
5	87	89	88	88	1	1,1	-12	14
6	98,7	94,0	97,0	96,6	2,4	2,5	-3	8
7	67	67	66	67	1	1,5	-33	35
8	100	105	107	104	4	3,5	5	12
9	79,8	84,6	83,9	82,8	2,6	3,1	-17	22
10	95,3	95,3	94,4	95,0	0,5	0,5	-5	6
11	46	47	46	46	1	1,7	-53	55
12	79	77	87	81	5	6,5	-19	29
13	100	73	89	87	14	15,5	-12	40

Tabel 7 : Resultaten van 2-butanon in het aangeboden afgas

2-Butanon								
Referentiewaarde : 179,2 ± 5,4 mg/Nm ³								

Labo	R1 (mg/Nm ³)	R2 (mg/Nm ³)	R3 (mg/Nm ³)	G (mg/Nm ³)	SD (mg/Nm ³)	RSD (%)	SF (%)	MO (%)
1	154	121	178	151	29	19,0	-16	48
2	/	160	161	161	1	0,4	-10	11
3	161	165	169	165	4	2,4	-8	12
4	179	175	180	178	3	1,5	-1	4
5	194	174	187	185	10	5,5	3	15
6	159,3	154,3	167,5	160,4	6,7	4,2	-11	18
7	98	101,5	92	97,2	4,8	4,9	-46	51
8	186	193	198	192	6	3,1	7	14
9	172	179	176	176	4	2,0	-2	6
10	167,6	165,5	167,5	166,9	1,2	0,7	-7	8
11	73,2	76,5	75,3	75,0	1,7	2,2	-58	60
12	127	119	133	126	7	5,6	-30	37
13	101	127	137	122	19	15,3	-32	53

Tabel 8 : Resultaten van 4-methyl-2-pentanon in het aangeboden afgas

4-methyl-2-pentanon		
Referentiewaarde :	120,7 ± 3,6	mg/Nm ³

Labo	R1 (mg/Nm ³)	R2 (mg/Nm ³)	R3 (mg/Nm ³)	G (mg/Nm ³)	SD (mg/Nm ³)	RSD (%)	SF (%)	MO (%)
1	100	75	110	95	18	19,0	-21	51
2	/	125	125	125	0	0,0	4	4
3	116	118	121	118	3	2,1	-2	6
4	117	121	117	118	2	2,0	-2	6
5	136	123	130	130	7	5,0	7	18
6	122,5	119,9	131,0	124,5	5,8	4,7	3	13
7	81,6	89,0	77,7	82,8	5,7	6,9	-31	41
8	127	131	135	131	4	3,1	9	15
9	121	119	123	121	2	1,7	0	4
10	125,7	121,9	121,5	123,0	2,3	1,9	2	6
11	54,3	55,7	55,4	55,1	0,7	1,3	-54	56
12	91,3	93,2	101,5	95,3	5,4	5,7	-21	30
13	145	127	144	139	10	7,3	15	32

Tabel 9 : Resultaten van trichloormethaan in het aangeboden afgas

Trichloormethaan		
Referentiewaarde :	16,2 ± 0,5	mg/Nm ³

Labo	R1 (mg/Nm ³)	R2 (mg/Nm ³)	R3 (mg/Nm ³)	G (mg/Nm ³)	SD (mg/Nm ³)	RSD (%)	SF (%)	MO (%)
1	15	15	15	15	0	0,0	-7	7
2	17	14	16	16	2	9,8	-3	22
3	33	31	33	32	1	3,6	100	114
4	17,0	17,1	16,9	17,0	0,1	0,6	5	6
5	13,2	12,9	13,1	13,1	0,2	1,2	-19	21
6	15,9	15,3	15,6	15,6	0,3	1,9	-4	7
7	14,1	14,1	13,7	14,0	0,2	1,7	-14	17
8	17	18	18	18	1	3,3	9	16
9	/	/	/	/	/	/	/	/
10	18,7	18,3	18,0	18,3	0,4	1,9	13	18
11	7,78	8,05	8,12	7,98	0,18	2,2	-51	53
12	18,5	17,9	19,1	18,5	0,6	3,2	14	22
13	21	18	22	20	2	10,2	26	51

Tabel 10 : Resultaten van ethylacetaat in het aangeboden afgas

Ethylacetaat								
Referentiewaarde : 101,6 ± 0,5 mg/Nm ³								

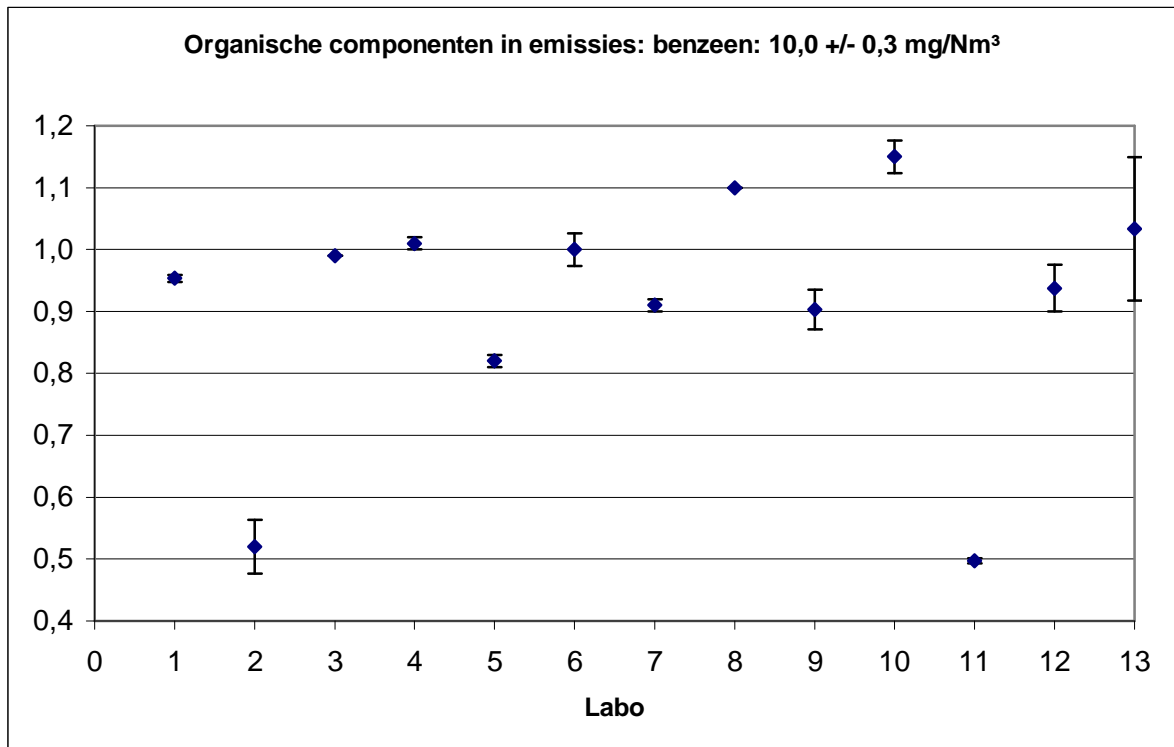
Labo	R1 (mg/Nm ³)	R2 (mg/Nm ³)	R3 (mg/Nm ³)	G (mg/Nm ³)	SD (mg/Nm ³)	RSD (%)	SF (%)	MO (%)
1	84	64	91	80	14	17,6	-22	49
2	86	70	83	80	9	10,7	-22	38
3	96	95	96	96	1	0,6	-6	7
4	103	102	101	102	1	1,0	0	2
5	108	101	100	103	4	4,2	1	10
6	108,5	98,0	106,7	104,4	5,6	5,4	3	14
7	79,2	77,2	74,4	76,9	2,4	3,1	-24	29
8	120	123	131	125	6	4,6	23	34
9	/	/	/	/	/	/	/	/
10	140,0	140,1	138,0	139,4	1,2	0,9	37	40
11	52,5	57,9	58,6	56,3	3,3	5,9	-45	51
12	92,1	92,1	101	95,1	5,1	5,4	-6	17
13	44	35	46	42	6	14,1	-59	71

Tabel 11 : Resultaten van n-butylacetaat in het aangeboden afgas

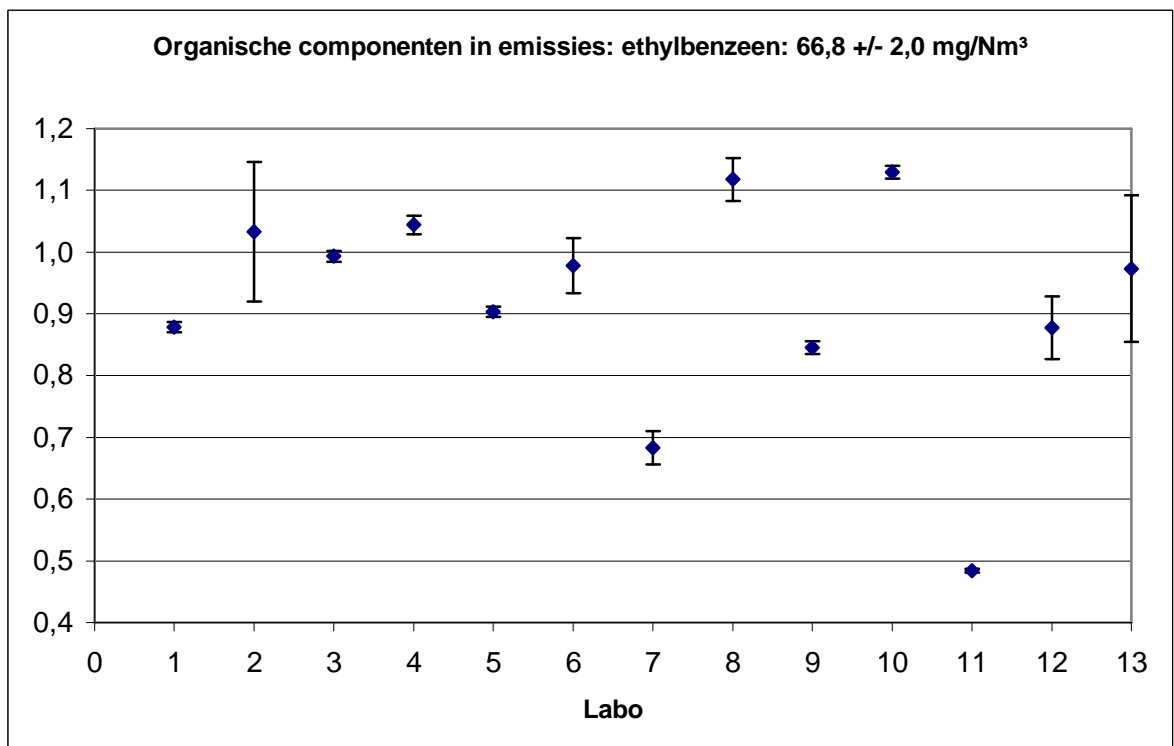
n-butylacetaat								
Referentiewaarde : 246,8 ± 7,4 mg/Nm ³								

Labo	R1 (mg/Nm ³)	R2 (mg/Nm ³)	R3 (mg/Nm ³)	G (mg/Nm ³)	SD (mg/Nm ³)	RSD (%)	SF (%)	MO (%)
1	205	158	236	200	39	19,7	-19	51
2	258	208	245	237	26	10,9	-4	25
3	244	249	253	249	5	1,8	1	4
4	226	233	227	229	4	1,7	-7	10
5	264	261	254	260	5	2,0	5	9
6	252,2	247,5	262,0	253,9	7,4	2,9	3	9
7	160,7	156,7	157,2	158,2	2,2	1,4	-36	38
8	244	254	261	253	9	3,4	3	9
9	222	223	225	223	2	0,7	-10	11
10	355,6	353,9	355,7	355,1	1,0	0,3	44	45
11	111	113	114	113	2	1,4	-54	56
12	195	201	226	207	16	7,9	-16	29
13	126	163	90	126	37	28,9	-49	78

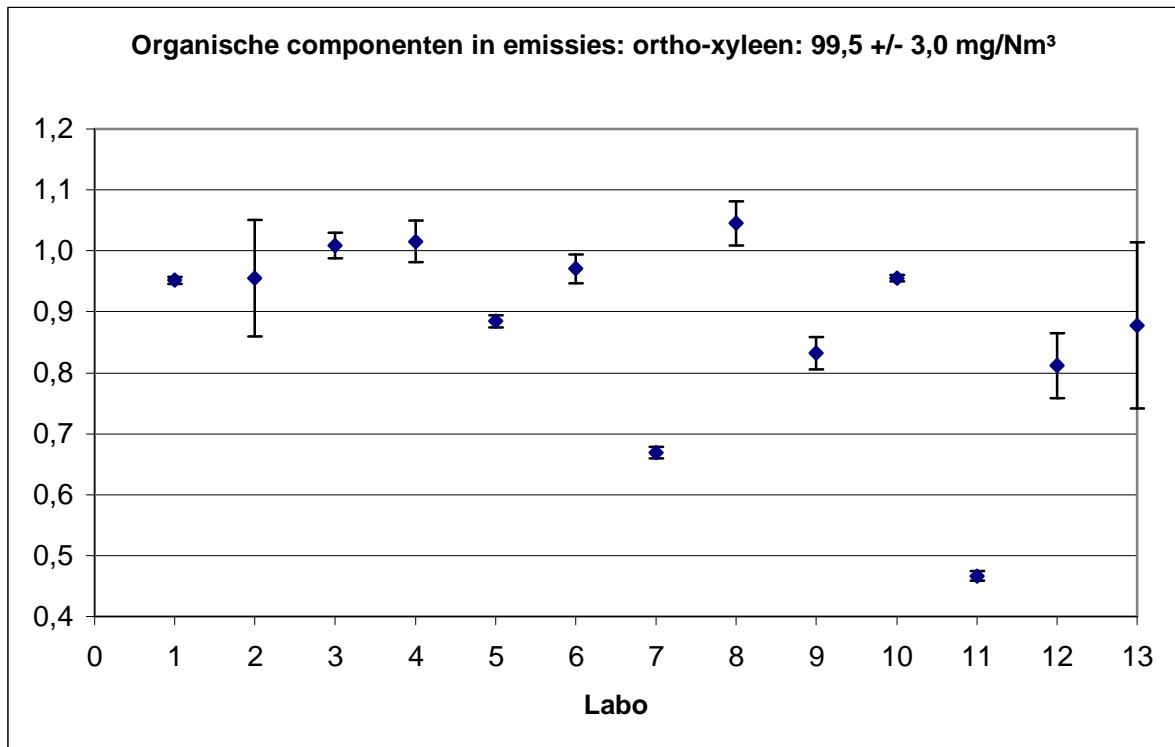
Grafiek 1 : Vergelijking van de gemeten hoeveelheid benzeen met de referentiewaarde



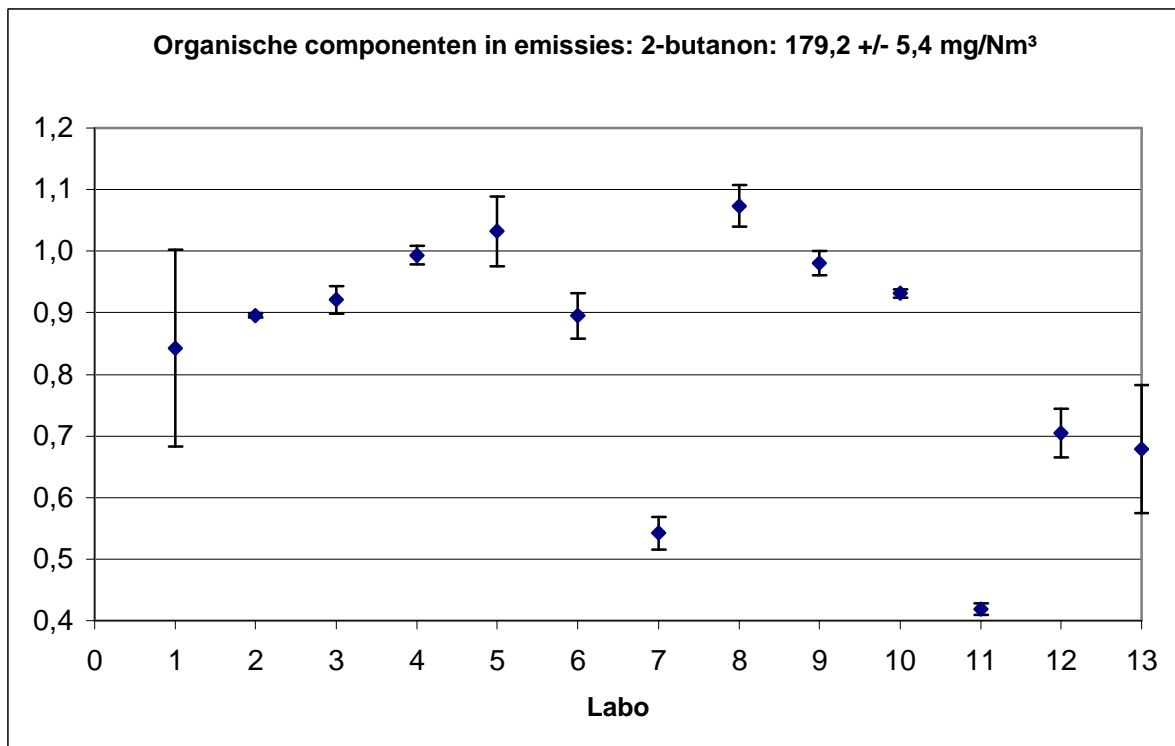
Grafiek 2 : Vergelijking van de gemeten hoeveelheid ethylbenzeen met de referentiewaarde



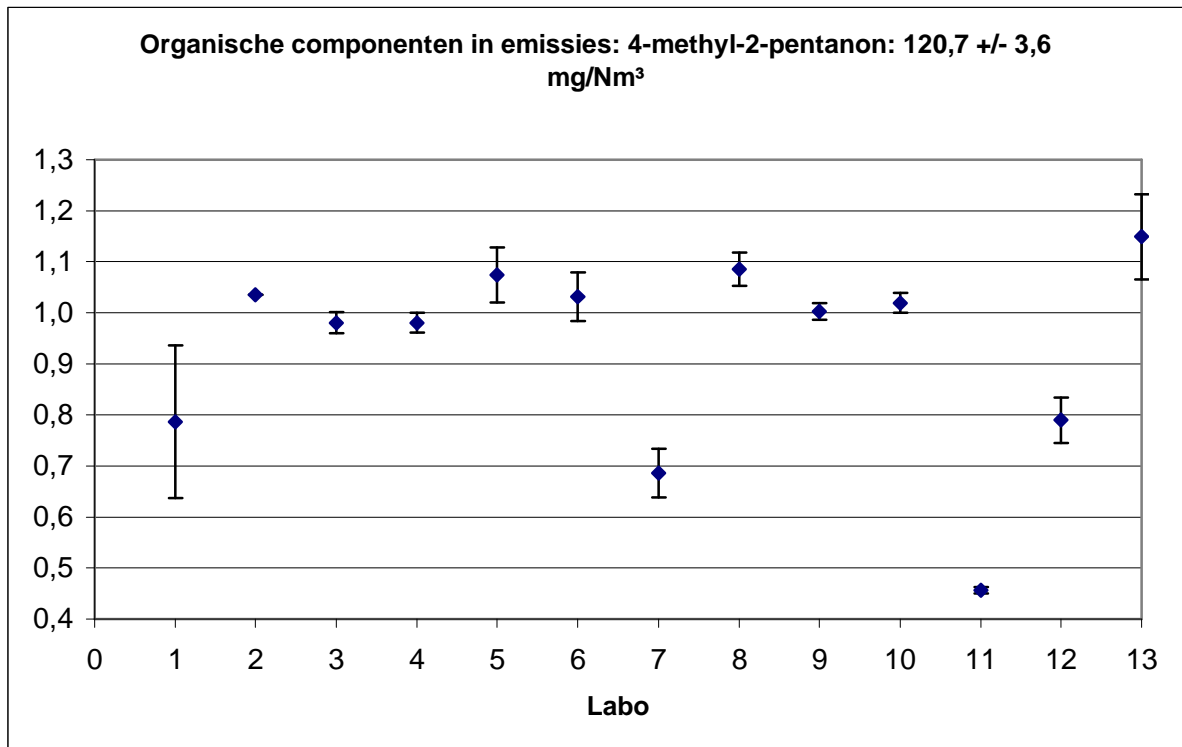
Grafiek 3 : Vergelijking van de gemeten hoeveelheid o-xyleen met de referentiewaarde



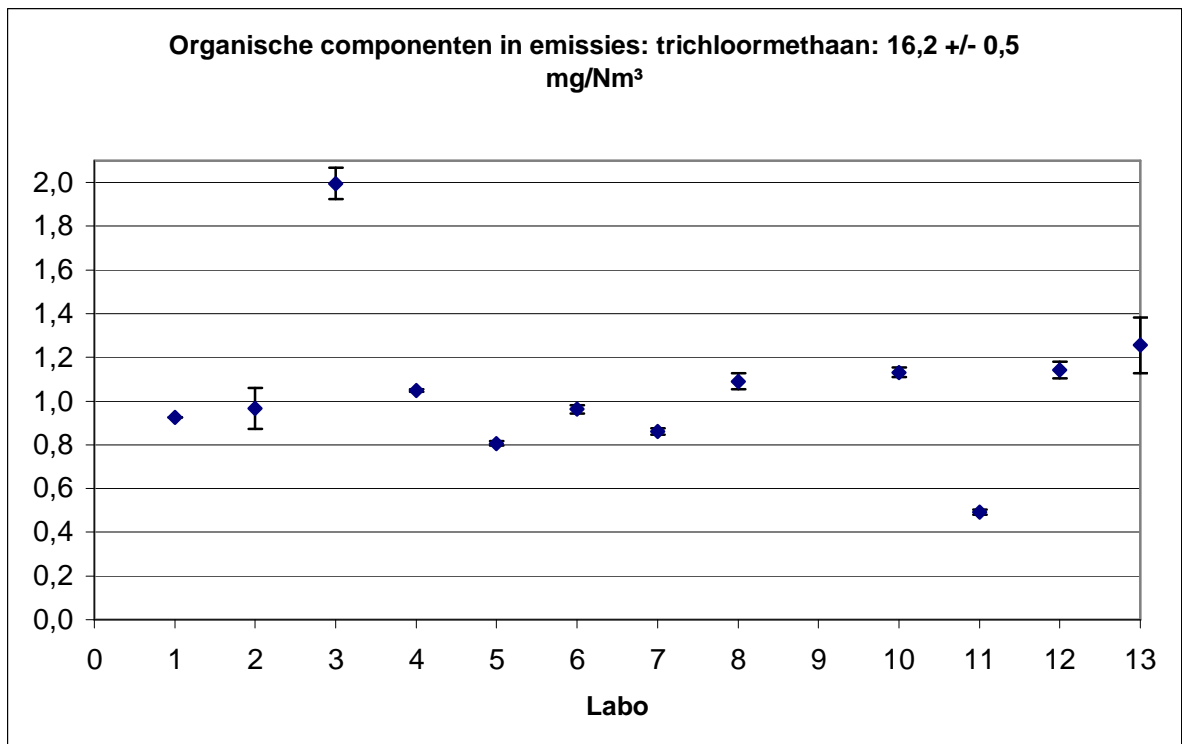
Grafiek 4 : Vergelijking van de gemeten hoeveelheid 2-butanon met de referentiewaarde



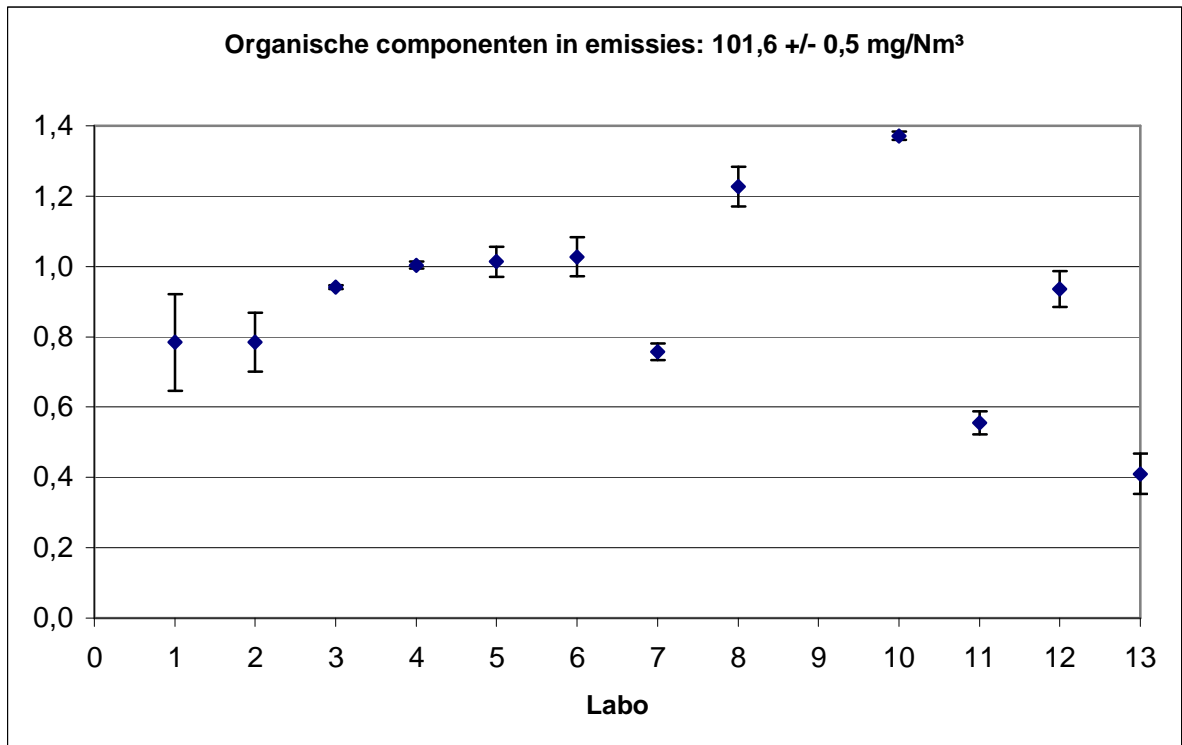
Grafiek 5 : Vergelijking van de gemeten hoeveelheid 4-methyl-2-pentanon met de referentiewaarde



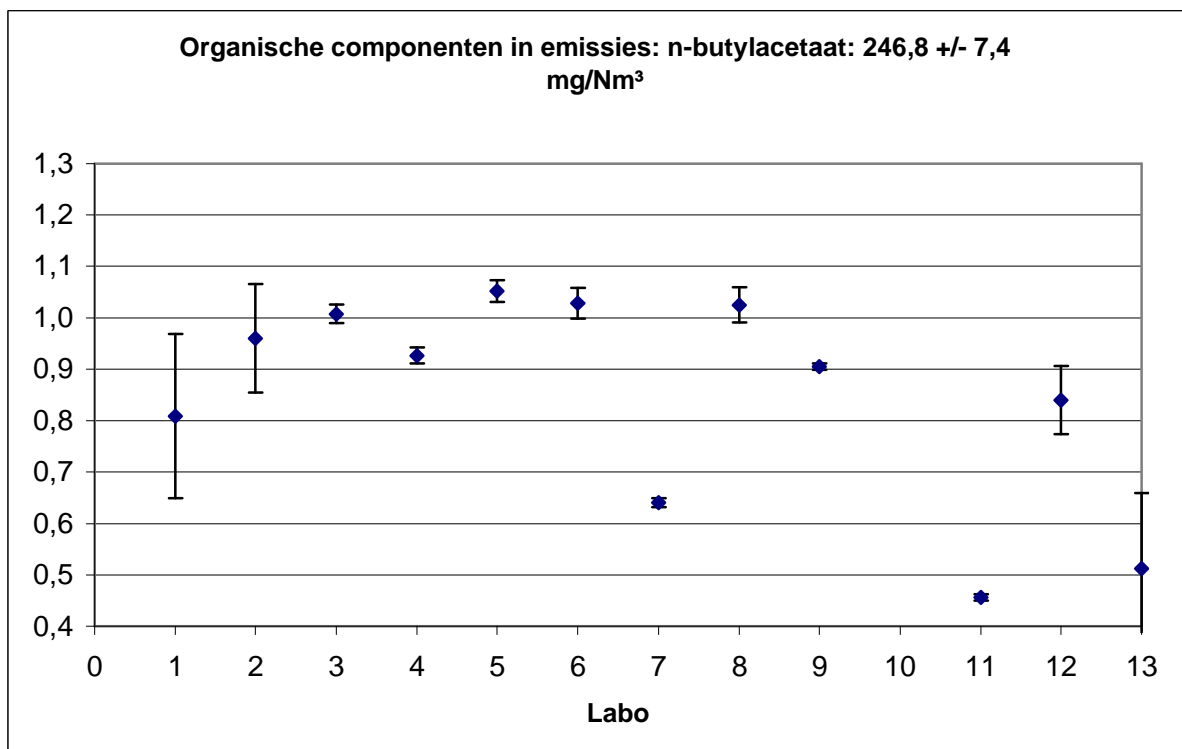
Grafiek 6 : Vergelijking van de gemeten hoeveelheid trichloormethaan met de referentiewaarde



Grafiek 7 : Vergelijking van de gemeten hoeveelheid ethylacetaat met de referentiewaarde



Grafiek 8 : Vergelijking van de gemeten hoeveelheid n-butylacetaat met de referentiewaarde



Tabel 14: Componenten waarvoor SF% > 20%

Labo	Polluent							
	benzeen	ethyl-benzeen	o-xyleen	2-butanon	4-methyl-2-pentanon	trichloor-methaan	ethyl-acetaat	n-butyl-acetaat
1					x		x	
2	x						x	
3						x		
4								
5								
6								
7		x	x	x	x		x	x
8							x	
9								
10							x	x
11	x	x	x	x	x	x	x	x
12				x	x			
13				x		x	x	x

Labo's 4, 5, 6 en 9 hebben voor geen enkele component een meetonzekerheid groter dan 30 %.

De meetonzekerheid voor labo 11 bedraagt voor elke component meer dan 30 %.

In de toekomst is tabel 14 de criteriumtabel voor erkenningen. De labo's die voor geen enkele component een systematische fout hebben die groter is dan 20 % kunnen een vrijstelling bekomen voor de volgende erkenningsproef voor de componenten die in twee opeenvolgende ringtesten aan bod gekomen zijn. Hiertoe behoren labo's 4, 5, 6 en 9. Labo 9 heeft wel de componenten trichloormethaan en ethylacetaat "niet gemeten".

Aan de labo's die voor meer dan twee componenten een systematische fout vertonen van meer dan 20 % wordt gevraagd om een actieplan op te stellen. In dit geval zijn dit de labo's 7, 11 en 13.

3.2 Identificatie van organische componenten d.m.v. GC-MS

In de te bemonsteren emissie dienden een onbekend aantal organische componenten geïdentificeerd te worden m.b.v. GC-MS. De resultaten van deze screening zijn samengevat in tabel 15.

Tabel 15 : Gedetecteerde componenten in het afgas

componenten	Labo												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Geïdentificeerde componenten													
benzeen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ethylbenzeen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
o-xyleen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2-butanon	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4-methyl-2-pentanon	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
trichloormethaan	x	x	x	x	x	x	x	x	/	x	x	x	x
ethylacetaat	x	x	x	x	x	x	x	x	/	x	x	x	x
n-butylacetaat	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4-methylcyclohexanon	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	
octaan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
tolueen	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x
1-hepteen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	
hexaan	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x
1-hexeen	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x		
cyclohexanon	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x
dibutylether	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ethylacrylaat	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x
ethanol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
methanol	x		x	x	x			x		x			
Overige geïdentificeerde componenten													
methylacrylaat		x											
methylcyclopentaan									x	x			x
propylacetaat									x				
cyclohexaan									x				
isobutaan									x				
methylpentaan									x				
methylpenteen									x				
methylhexaan									x				
2-hexeen										x			
heptaan/cycloheptaan											x		
2-methylcyclohexanon													x
totaal	19	19	19	18	19	18	18	19	18	21	18	15	16

/ : niet gemeten

Tabel 15 is opgedeeld in twee delen :

1. Geïdentificeerde componenten :

In deze lijst zijn de organische componenten opgenomen die tijdens de ringtest aanwezig waren in de proefluchtverdeeleenheid;

2. Overige geïdentificeerde componenten :

Dit zijn door de laboratoria "kwalitatief bepaalde organische componenten" die niet aanwezig waren in het aangeboden afgas of waarvan de concentratie beduidend lager was dan 0.1 maal de algemene emissiegrenswaarde.

Vier van de dertien labo's (1, 3, 5 en 8) meten niet meer of niet minder dan de 19 aanwezige componenten.

Nog vier laboratoria meten 18 van de 19 aanwezige componenten; een ander labo meet de 19 aanwezige en nog 2 niet-aanwezige componenten.

4 Bespreking

4.1. Beoordelingscriteria

Onderstaande tabel 16 toont de labo's die na de volgende ringtest een vrijstelling voor de volgende erkenningsproef kunnen krijgen voor de componenten die aan bod gekomen zijn tijdens de twee opeenvolgende ringtesten. Dit is mogelijk voor labo's die voor geen enkele component een systematische fout hebben die groter is dan 20 %. De tabel geeft ook aan welke labo's een actieplan moeten opmaken omdat die voor meer dan twee componenten een systematische fout vertonen van meer dan 20 %.

Tabel 16: Evaluatietabel

	labo's
(mogelijke) vrijstelling volgende erkenningsproef	4, 5, 6 en 9
opstellen actieplan	7, 11 en 13

Opm.: labo 9 heeft trichloormethaan en ethylacetaat niet gemeten

4.2. Overige resultaten

Bij de kwantitatieve bepaling van gekende organische componenten in een afgas kan labo 9 de aanwezigheid van twee componenten niet aantonen. Er zijn drie labo's (8, 9 en 13) die concentraties meten van "niet-aanwezige pollutanten", nl. 2-methylcyclohexanon en methylacrylaat.

Vier laboratoria (4, 5, 6 en 9) voldoen aan het door Vlarem II opgelegde criterium dat stelt dat de totale meetonzekerheid (= som van alle systematische en toevallige fouten bij de monsterneming en de analyse) voor alle gemeten componenten maximaal 30% van het resultaat van de meting mag bedragen. Let wel: 30 % is het maximum in reële condities, terwijl deze ringtest een labobemonstering betreft.

Met betrekking tot de screening van de organische componenten in het afgas, zijn er vier laboratoria die alle negentien componenten juist identificeren en ook geen niet-aanwezige componenten detecteren. Vier andere laboratoria vinden 18 van de 19 componenten.

In hetzelfde gedeelte van de oefening identificeren slechts vijf laboratoria (2, 9, 10, 11 en 13) meerdere "niet-aanwezige-componenten". Deze identificaties kunnen verklaard worden door :

- het daadwerkelijk aanwezig zijn van deze componenten in het aangeboden afgas (als spoorelementen);
- een verkeerde interpretatie van het opgenomen massaspectrum;

- contaminatie;
- ...

Tabel 16 toont een vergelijking van de resultaten van LABS 1998-1 en LABS 2004-2.

Tabel 16: Vergelijking resultaten LABS 1998-1 en LABS 2004-2

		1998-1	2004-2
kwantificatie	niet meten van aanwezige componenten	2/11	1/13
	MO > 30 %	3/11	4/13
identificatie	van al de aanwezige componenten	0/11	4/13
	van niet-aanwezige componenten	11/11	5/13

In verband met de kwantificatie is het resultaat van het niet-meten van aanwezige componenten verbeterd: één labo op de dertien deelnemers tegenover twee op elf in 1998. Het resultaat van de meetonzekerheid is dan weer quasi onveranderd gebleven. Het resultaat van de identificatie is fel verbeterd: in 1998 was er geen enkel labo dat alle componenten juist identificeerde en alle labo's detecteerden niet-aanwezige componenten. In 2004 zijn er vier labo's van de dertien deelnemers die niet meer of niet minder dan de negentien componenten identificeren. Er zijn slecht vijf labo's die niet aanwezige componenten doorgeven.

Referenties :

- (1): Development and performance characteristics of a capillary dosage unit with in situ weight sensor for the preparation of known amounts of gaseous VOC's in air.
E. Goelen, M. Lambrechts, F. Geyskens and T. Rymen, Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol 47, pp 217-225, 1992
- (2): European Committee for Standardization, *Assessment of Workplace Exposure - General Requirements for the Performance of Procedures for the Measurement of Chemical Agents*, CEN/TC137/European Standard EN 482, Brussels, July 1994
- (3): European Committee for Standardization, *Stationary source emissions – determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds*, CEN/TC264 European Standard EN 13649

Bijlage 1 : Uitnodiging + antwoordformulier**Ringtest voor de identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten in emissies (LABS 2004-2)****Antwoordformulier**

Laboratorium :

Contactpersoon :

Tabel 1 : Gemeten concentraties organische componenten in het aangeboden afgas

Component	Resultaat (mg/Nm ³)		
	1	2	3
benzeen			
ethylbenzeen			
o-xyleen			
2-butanon			
2-methylcyclohexanon			
4-methyl-2-pentanon			
trichloormethaan			
1.2 dichloorethaan			
1.1.1 trichloorethaan			
ethylacetaat			
methylacrylaat			
n-butylacetaat			

Opmerking : Normaalcondities gerefereerd naar 0°C, 1013 mbar, droog gas;
De concentratie van de aanwezige organische componenten is minstens
gelijk aan 0.1 x algemene emissiegrenswaarde (zie bijlage 4.4.2 van Vlare
titel II)

Tabel 2 : Geïdentificeerde organische componenten in het aangeboden afgas

Geïdentificeerde organische component		Geïdentificeerde organische component	
1		16	
2		17	
3		18	
4		19	
5		20	
6		21	
7		22	
8		23	
9		24	
10		25	
11		26	
12		27	
13		28	
14		29	
15		30	

Ringtest voor de identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten in emissies (LABS 2004-2)

Antwoordformulier

Laboratorium :
Contactpersoon :

2.4 Stockagecondities

2.4.1 Stockageplaats (+temperatuur)

adsorptiepatronen :
extracten :

2.4.2 Stockagetijd

adsorptiepatronen :
extracten :

Opmerking : Resultaten terugsturen voor 22/10/2004 t.a.v.

Dhr. Frederick Maes
Gebouw Prodem
Vito
Boeretang 200
2400 MOL

Labo	Bemonsteringsprocedure 1. Type adsorbens (+ hoeveelheid) 2. Monsternamevolume 3. Aanzuigdebiet 4. (droge/natte) gas- teller?	Monstervoorbereiding Extractie 1. Procedure (hoeveelheid/tijd) 2. Desorptievloeistof	Analyse : 1. Identificatie compo- nenten (methode) 2. Gaschromatograaf 3. Type kolom 4. Injector 5. Detector	Stockage Adsorptiepatronen 1. plaats 2. temperatuur 3. tijd Extracten 4. plaats 5. temperatuur 6. tijd
1	1. Actief kool 226-09 Carboxen 1000 2. 10 l 3. AK: 0.5 l/min Carboxen: 250 ml/min 4. neen	1. 2 ml 30 min schudden 2. CS ₂ + 2-Fluortolueen	1. GC-MS 2. HP 6890 / HP 5890 3. RTX 502.2 4. split/splitless 5. MS	1. koelkast 2. 4°C 3. 0.5 dag 4. koelkast 5. 4°C 6. 26 dagen
2	1. Actief kool 400/200 2. tussen 7-11 l 3. 0.5 l/min 4. natte	1. 45 min – 3 ml + 1.5 ml 2. CS ₂ en 5% methanol in dichloormethaan	1. GC-MS 2. HP5890 3. HP1 50m 4. splitless 5. MS	1. 2. 3. 4. 5. 6.
3	1. Actief kool 400/200 + Carboxen 1000 2. 13.5 l 3. 150 ml/min 4.	1. 5 ml – 30 min schudden 2. CS ₂	1. GC-MS 2. Fisons GC 8000 3. Optima 1 60 m 1µ 4. split 5. FID	1. Diepvries 2. – 20 °C 3. < 24 uren 4. diepvries 5. – 20 °C 6. 3 dagen
4	1. actief kool 400/200 en Carboxen 1000 100/50 2. 8-10 l 3. 50 ml/min 4.	1. AK: 4 ml / Carboxen: 1 ml 2. CS ₂ / CS ₂ 5 % butylcarbitol	1. GC-MS 2. Trace GC 3. RTX 502.2 + DB-Wax 4. cold on column 5. FID	1. diepvries 2. – 18 °C 3. 1 dag 4. diepvries 5. – 18 °C 6. 3 dagen
5	1. actief kool 400/200 en Carboxen 1000 2. AK: 13.2 – 21.6 NI / Carboxen: 6.5 – 17.1 NI 3. AK: 0.22 – 0.36 NI/min / Carboxen 1000: 0.11 – 0.3 NI/min 4. droge	1. 2 à 5 ml – 1 uur 2. aromaten + gehalogeneerden: CS ₂ ketonen + acetaten: 5 % methanol + 95 % dichloormethaan	1. GC-MS 2. Agilent 6890 3. BPX 5 60m x 0.25 mm x 1 µm 4. split 5. MS Agilent 5973	1. koelkast 2. 3 °C 3. ketonen + acetaten: 1 dag aromaten + gehalogeneerden: 8 dagen 4. koelkast 5. 3 °C 6. injectie na desorptie
6	1. Actief kool 400/200 2. 20 – 40 NI 3. 1 NI/min 4. droge	1. 5 ml CS ₂ / 30 min 5 ml DCM/methanol / 30 min 2.	1. GC-MS 2. Agilent 6890 3. CPSIL 5 CB 60m x 0.25 mm x 1µ 4. split 5. MS	1. koelkast 2. 4 °C 3. max. 1.5 week 4. diepvries 5. – 20 °C 6. 1 maand
7	1. Carboxen 1000 ketonen rest: Actief kool 2. AK: 20l Carboxen1000: 10l 3. AK: 0.4 l/min Carboxen1000: 0.2 l/min 4. droge	1. 8 ml des. vl. – 1 nacht desorberen 2. 8 ml CS ₂ of 8 ml MeOH/DCM	1. GC-MS 2. HP 3. DBVRX 4. HP 5. MS	1. diepvries 2. – 35.6 °C 3. 14 dagen 4. diepvries 5. – 23.5 °C 6. 1 dag
8	1. AK 200/400 2. 2.4 l 3. 0.1 l/min 4. neen	1. 4 ml per 400 mg AK 30 min ultrasoon trillen 2. koolstofdioxide/methanol 99.5 % - 0.5 %	1. retentietijd en MS 2. HP 5890 3. RTX-1 60m x 0.25 mm x 0.1 µm 4. split 5. MS	1. diepvries 2. (-23 °C - -18 °C) 3. 24 uren 4. koelkast 5. 4 – 10 °C 6. 3 dagen

Labo	Bemonsteringsprocedure	Monstervoorbereiding	Analyse :	Stockage
	1. Type adsorbens (+ hoeveelheid) 2. Monsternamevolume 3. Aanzuigdebiet 4. (droge/natte) gas-teller?	Extractie 1. Procedure (hoeveelheid/tijd) 2. Desorptievloeistof	1. Identificatie componenten (methode) 2. Gaschromatograaf 3. Type kolom 4. Injector 5. Detector	Adsorptiepatronen 1. plaats 2. temperatuur 3. tijd Extracten 4. plaats 5. temperatuur 6. tijd
9	1. AK / Carboxen 1000 2. 0.5 – 2 l 3. 50 – 200 ml/min 4. neen	1. 1 ml / 30 min ultrasoonbad 2. CS ₂ / dichloromethaan 95 % - methanol 5 % / CS ₂ + n-butanol 2%	1. GC-FID 2. HP5890 3. polydimethylsiloxaan 4. split 5. FID	1. koelkast 2. 4 °C 3. 18 uren 4. 5. 6. onmiddellijk geanalyseerd
10	1. Actief kool 400/200 Carboxen 1000 180/90 2. 10 – 15 l 3. 150 – 250 ml/min 4. droge	1. 2.5 ml – 30 min 2. CS ₂ / dichloormethaan-methanol 95/5	1. AK: GC-MS Carboxen: GC-FID (+GC/MS) 2. trace GC 3. DB5 30 m 1 µm / BPX 624 30 m 1.8 µm 4. split 5. AK: MS / Carboxen: FID	1. diepvries 2. – 18 °C 3. max. 14 dagen 4. diepvries 5. – 18 °C 6. max. 14 dagen
11	1. AK 400/200 2. 6 l 3. 100 ml/min 4. neen	1. 2 ml / 30 min schudden 2. CS ₂	1. GC/FID retentietijden (2 kolommen) + GC-MS 2. Agilent 6890 3. HP1 (50 m, 0.32 mm) en WAX (50 m, 0.32 mm) 4. on column 5. FID	1. diepvries 2. – 18 °C 3. max. 14 dagen 4. diepvries 5. – 18 °C 6. max. 14 dagen
12	1. AK 2. 11 NI 3. 0.58 NI/min 4. droge	1. 1 uur, meermaals schudden 2. koolstofdisulfide	1. GC-MS 2. HP 6890 3. DB-624 4. split/splitless 5. HP 5973	1. koelkast 2. 5 °C 3. 27 dagen 4. kamertemperatuur 5. 6. max. 1 uur
13	1. AK 100 mg 2. 3.3 l 3. 110 ml/min 4. neen	1. 15 min in ultrasoon bad 2. 1 ml CS ₂	1. retentietijd / massaspectrum 2. Varian 3900 GC 3. varian select 624 CB, 60m, 0.25 4. splitter 1:10 5. varian saturn 2000 MS	1. diepvries 2. – 15 °C 3. 3 dagen 4. directe analyse 5. 6.

BIJLAGE 3 : Lijst van de deelnemende laboratoria

AIB-VINCOTTE ECOSAFER N.V.
Koningslaan 157
1190 BRUSSEL

Envirotox nv
Siemenslaan 13
8020 OOSTKAMP

GfA mbH
Otto-Hahn-Strasse 22
D-48161 MÜNSTER-ROXEL
Duitsland

Laboratorium VAN VOOREN nv
Industriepark Rosteyne 1
9060 ZELZATE

LISEC nv
Craenevenne 140
3600 GENK

LOVAP v.z.w.
Kleinhoefstraat 4
2440 GEEL

SERVACO N.V.
Tramstraat 2
8560 WEVELGEM

SGS Belgium N.V. (Environmental Services)
Keetberglaan 4 , Haven 1091
9120 BEVEREN

TAUW b.v.
Postbus 133
NL-7400 AC DEVENTER,
Nederland

Tessengerlo Chemie
Stationsstraat
3980 TESSENDERLO

BAYER ANTWERPEN nv
HAVEN 507 – Scheldelaan 420
2040 ANTWERPEN

VITO
Boeretang 200
2400 Mol

KW2 Metingen, inspecties en validaties bv
Postbus 2620
NL-3800 GD AMERSFOORT
Nederland