

**REFERENTIEWERK “LUCHT”
LABS 2004-3
(LuchtAnalyse en BemonsteringsSchema)**

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

**Interlaboratoriumvergelijking voor de continue meting van
vluchtige organische stoffen op emissieniveau met totaal
koolwaterstofmonitoren (23 september 2004)**

**Externe kwaliteitscontrole van erkende en kandidaat-erkende
laboratoria “lucht”**

2005/MIM/R/002

Expertisecentrum Milieumetingen

Februari 2005

1	Managementssamenvatting.....	3
2	Inleiding.....	4
3	Samenstelling van het te bemonsteren afgas	5
4	Resultaten	6
4.1	Ijking van de monitor.....	9
4.2	Relatieve responsfactoren en zuurstofsynergisme.....	10
4.3	Verloop van het monitorsignaal.....	12
5	Bespreking	13
6	Besluit	14
7	Bijlagen.....	16

1 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 continue meting van vluchtige organische stoffen op emissieniveau met totaal koolwaterstofmonitoren (LABS 2004-3).

Door steeds hetzelfde proefopzet te hanteren is het mogelijk om een evolutie na te gaan in de resultaten van de deelnemers van LABS 1998-2, LABS 2002-2 en LABS 2004-3. Volgende parameters worden nagekeken: het zuurstofsynergisme van de FID, het verschil in responsfactor bij verschillende organische stoffen en het signaalverloop.

Er werden 17 verschillende referentiegassen aangeboden met concentraties tussen 19,3 en 131,9 mgC/Nm³ waarbij propaan, benzeen, chloroform en ethylacetaat als enige organische component in het gas aanwezig waren. De zuurstofconcentraties in het testgas lagen tussen 0 % en 20,9 %.

Ten eerste wordt nagegaan wat de afwijking is van de resultaten van de verschillende laboratoria per stap ten opzichte van de referentiewaarde. Indien een labo voor geen enkele van de propaanstappen een afwijking heeft die groter is dan 15 % voor twee opeenvolgende ringtesten krijgt het een vrijstelling voor de volgende erkenningsproef. Deze ringtest wordt als test 1 aangenomen.

Vervolgens wordt er nagegaan welke laboratoria een actieplan moeten opstellen. Dit is het geval voor twee labo's die voor meer dan één propaanstap een afwijking groter dan 15% vertonen.

In de normen EN12619 en EN 13526 is per componentgroep een bereik van relatieve responsfactoren weergegeven (RRF) waartussen de resultaten van de laboratoria zich moeten bevinden. De vier labo's die meer dan 0,1 afwijken van de vooropgestelde bereiken dienen eveneens een actieplan te voorzien.

Er worden nog een aantal andere parameters nagegaan (ijking monitor, signaalverloop, zuurstofsynergisme) weliswaar zonder hieraan een criterium te verbinden.

Deze resultaten tonen aan dat het nodig is om het organiseren van een dergelijke test in de toekomst verder te zetten.

2 INLEIDING

Het belang van deze proeven volgt uit het feit dat de meting van organische koolstof (uitgedrukt in mgC/Nm^3) volgens Vlarem en de Europese richtlijnen terzake wordt opgelegd bij verbranding van huishoudelijk en industrieel afval en voor emissies van VOS. Hierbij komen veranderlijke zuurstofconcentraties en zeer verscheidene organische stoffen voor.

Tijdens de ringtest werden propaan, benzeen, chloroform en ethylacetaat aangeboden waarbij de concentraties varieerden van 15 tot $150 \text{ mgC}/\text{Nm}^3$. De proef was opgebouwd uit 17 stappen van 10 minuten. De stabiliteit van het testgas werd tijdens de oefening opgevolgd m.b.v. GC-FID.

Dit rapport geeft een overzicht van de resultaten van de deelnemers alsook van de referentiewaarden.

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.

Het programma dat aan de deelnemers vooraf was medegedeeld bevindt zich samen met een overzicht van de gebruikte apparatuur en een lijst van de deelnemers in bijlage.

3 SAMENSTELLING VAN HET TE BEMONSTEREN AFGAS

In tabel 1 worden de concentratie, het zuurstofgehalte en de aanwezige component in de distributieleiding weergegeven voor de verschillende stappen. In de aangeboden afgassen was de relatieve vochtigheid bij 21°C kleiner dan 1%. De temperatuur van het afgas bedroeg $25,5 \pm 1,0$ °C. De druk was gelijk aan 1003 ± 1 mbar.

Voor de generatie van de gewenste benzeen-, chloroform- en ethylacetaatconcentraties werd 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. Ook de generatie van propaan gebeurde met een thermische massadebietregelaar aan een gasfles. Alle concentraties zijn berekend steunende op gegevens bekomen door referentie naar primaire standaarden.

De stabiliteit van het testgas werd gedurende de oefening opgevolgd door middel van GC-FID. Uit deze metingen blijkt dat de concentraties van de aangeboden componenten constant waren (relatieve standaarddeviatie < 2%).

Tabel 1: Concentratie, zuurstofgehalte en aanwezige component in de distributieleiding tijdens de interlaboratoriumvergelijking

Stap	Component	Concentratie (mgC/Nm ³) (*)	O ₂ -gehalte (%)
1	Propaan	75,5	0,0
2	Propaan	65,0	20,9
3	Propaan	95,1	8,9
4	Propaan	80,4	15,6
5	Benzeen	28,4	0,0
6	Benzeen	37,8	8,9
7	Benzeen	19,3	20,9
8	Benzeen	24,0	15,6
9	Chloroform	81,6	0,0
10	Chloroform	86,4	20,3
11	Chloroform	89,3	7,8
12	Chloroform	83,4	15,3
13	Ethylacetaat	120,5	0,0
14	Ethylacetaat	127,6	20,3
15	Ethylacetaat	131,9	7,8
16	Ethylacetaat	123,1	15,3
17	Propaan	75,5	0,0

(*) De concentraties worden berekend a.h.v. debiet- en gravimetrische metingen. De gecumuleerde fout op de concentratie bedraagt maximaal ± 3 %.

4 RESULTATEN

Bij de continue meting van totaal koolwaterstoffen werken alle laboratoria met vlamionisatie(FID)-monitoren.

Negen deelnemers gebruiken een mengsel van H₂ en He als brandergas. De overige zeven laboratoria voeden de FID met H₂.

Voor de berekening van de afwijking van de resultaten der deelnemers t.o.v. de referentiewaarde wordt volgende formule gebruikt:

$$\text{Afwijking (\%)} = (X - X_r) / X_r * 100$$

met X : gevonden resultaat
X_r : referentiewaarde (d.w.z. de door de VITO aangeboden concentratie)

De resultaten in dit rapport zijn uitgedrukt in mgC/Nm³ daar Vlarem de uitdrukking van het resultaat in deze eenheid vereist (standaard omstandigheden zijn gerefereerd naar 101,3 kPa, 0°C, droog gas).

In tabel 2 en 3 worden de resultaten en de afwijkingen (%) van de resultaten t.o.v. de referentiewaarden weergegeven.

De labo's die voor al de vijf stappen van propaan een afwijking hebben die kleiner is dan 15 % van de referentiewaarde zijn vrijgesteld voor de volgende erkenningsproef.

De labo's die voor meer dan één van deze vijf stappen een afwijking vertonen die groter is dan 15 % dienen een actieplan op te stellen. De afwijkingen groter dan 15 % zijn in tabel 3 in het vet aangeduid.

Tabel 2 : Gemeten concentraties (mgC/Nm³) (*) tijdens de interlaboratoriumvergelijking

Stap	Labo																Refer.	Component	Zuurstof-gehalte (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16			
1	81.8	78.7	69.6	75.4	74.9	74	65.8	85	82.3	85.5	80.1	66.3	73.1	73.9	74.5	74.6	75.5	propaan	0,0
2	76.5	67.2	60.1	66.2	63	67	54.6	95.8	71.7	62.5	68.5	56.4	64.5	65.9	63.9	63	65.0	propaan	20,9
3	104.0	95.4	86.3	93.4	90.2	95	83.5	113.1	101.3	95.1	96.7	83.3	92	93.3	85.9	95.2	95.1	propaan	8,9
4	88.9	79.8	72.5	78.7	76.2	81	67.2	101.1	85.4	76.7	82.3	69.6	77.8	79.5	73.4	80.6	80.4	propaan	15,6
5	35.6	31.2	26.0	28.2	27	30	27.0	39.5	29.8	31.1	28.8	24.9	27.2	28.1	29.3	31.5	28.4	benzeen	0,0
6	48.0	38.4	34.0	35.7	34.9	36	32.1	50.8	39.7	36.6	39.5	34.1	37.5	37	35.4	41.8	37.8	benzeen	8,9
7	28.4	21.4	18.8	21.3	19.8	22	16.3	39.5	22.2	18.3	23.6	19.1	21.8	21	20.1	21.7	19.3	benzeen	20,9
8	32.0	25.0	22.1	23.8	22.9	25	19.5	37.9	25.7	22.1	26.6	22.3	25.2	24.4	21.9	26.9	24.0	benzeen	15,6
9	48.0	55.5	56.9	56.5	55.2	52	49.7	65.1	68.1	61.8	51.4	69.6	73	54	49.2	50	81.6	chloroform	0,0
10	56.9	60.8	66.6	67.1	70.8	63	43.0	86.7	82.5	49.3	61.8	83.6	89.7	64	59.5	57.4	86.4	chloroform	20,3
11	51.6	60.2	63.7	63.3	62.3	55	44.0	73.6	77.2	48.3	58.3	79.2	84.3	60.6	48.1	56.6	89.3	chloroform	7,8
12	51.6	57.1	61.9	61.9	63.4	58	40.6	75.1	75.7	44.6	57.5	76.9	82.8	59.8	50.8	54.1	83.4	chloroform	15,3
13	80.0	77.7	71.7	75.6	81.5	74	72.5	83.9	82.6	87.5	80.9	72.9	79.1	77.5	74.3	87	120.5	ethylacetaat	0,0
14	94.2	80.7	78.3	83.3	89.3	88	68.1	98.7	91.7	80.6	96.3	79.8	90.4	86.2	81.2	91.8	127.6	ethylacetaat	20,3
15	87.1	82.3	78.0	81.4	86.3	84	72.2	91.1	89.2	84.4	91.6	78.8	88	84.5	76	93.8	131.9	ethylacetaat	7,8
16	87.1	77.5	75.0	78.2	83.7	85	66.2	88.7	86.1	76.7	90.9	75.4	85.6	81.6	73.9	87.8	123.1	ethylacetaat	15,3
17	81.8	72.1	69.0	72.8	76.9	75	68.7	74.1	74.8	85	82.8	64.6	71.8	75	73.8	75.5	75.5	propaan	0,0

(*) Normaalcondities gerefereerd naar 101,3 kPa, 0°C, droog gas

Tabel 3 : Afwijking (%) van de resultaten der deelnemers t.o.v. de referentiewaarden

Stap	Labo																Component	Zuurstofgehalte (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
1	8	4	-8	0	-1	-2	-13	13	9	13	6	-12	-3	-2	-1	-1	propaan	0,0
2	18	3	-8	2	-3	3	-16	47	10	-4	5	-13	-1	1	-2	-3	propaan	20,9
3	9	0	-9	-2	-5	0	-12	19	7	0	2	-12	-3	-2	-10	0	propaan	8,9
4	11	-1	-10	-2	-5	1	-16	26	6	-5	2	-13	-3	-1	-9	0	propaan	15,6
5	25	10	-8	-1	-5	6	-5	39	5	10	1	-12	-4	-1	3	11	benzeen	0,0
6	27	2	-10	-6	-8	-5	-15	34	5	-3	4	-10	-1	-2	-6	11	benzeen	8,9
7	47	11	-3	10	3	14	-16	105	15	-5	22	-1	13	9	4	12	benzeen	20,9
8	33	4	-8	-1	-5	4	-19	58	7	-8	11	-7	5	2	-9	12	benzeen	15,6
9	-41	-32	-30	-31	-32	-36	-39	-20	-17	-24	-37	-15	-11	-34	-40	-39	chloroform	0,0
10	-34	-30	-23	-22	-18	-27	-50	0	-5	-43	-28	-3	4	-26	-31	-34	chloroform	20,3
11	-42	-33	-29	-29	-30	-38	-51	-18	-14	-46	-35	-11	-6	-32	-46	-37	chloroform	7,8
12	-38	-32	-26	-26	-24	-30	-51	-10	-9	-47	-31	-8	-1	-28	-39	-35	chloroform	15,3
13	-34	-36	-40	-37	-32	-39	-40	-30	-31	-27	-33	-40	-34	-36	-38	-28	ethylacetaat	0,0
14	-26	-37	-39	-35	-30	-31	-47	-23	-28	-37	-25	-37	-29	-32	-36	-28	ethylacetaat	20,3
15	-34	-38	-41	-38	-35	-36	-45	-31	-32	-36	-31	-40	-33	-36	-42	-29	ethylacetaat	7,8
16	-29	-37	-39	-36	-32	-31	-46	-28	-30	-38	-26	-39	-30	-34	-40	-29	ethylacetaat	15,3
17	8	-5	-9	-4	2	-1	-9	-2	-1	13	10	-14	-5	-1	-2	0	propaan	0,0

4.1 Ijking van de monitor

Labo 3 is het enige labo dat de totaal koolwaterstofmonitor ijkt met methaan. Tijdens de ringtest werd dit gas evenwel niet ter bemonstering aangeboden. Volgens NBN EN 12619 en NBN EN 13526 dient propaan als kalibratiegas gebruikt te worden.

Momenteel is het zo dat een labo minimum moet beschikken over een EN 45001 gecertificeerd kalibratiegas en een onafhankelijk controlegas dat niet noodzakelijk EN 45001 gecertificeerd is.

Tabel 4: Controle ijking monitor

Labo	Kalibratie met spangas in N ₂ (referentiewaarde : 75,5 mg C/Nm ³)	
	Gemeten concentratie propaan (mgC/Nm ³)	Afwijking (%) t.o.v. de referentiewaarde
1	81,8	8
2	78,7	4
3 ^(*)	69,6	-8
6	74	-2
7	65,8	-13
9	82,3	9
11	80,1	6
12	66,3	-12
13	73,1	-3
14	73,9	-2
16	74,6	-1
	Kalibratie met spangas in lucht (referentiewaarde : 65,0 mg C/Nm ³)	
	Gemeten concentratie propaan (mgC/Nm ³)	Afwijking (%) t.o.v. de referentiewaarde
4	66,2	2
5	63	-3
8	95,8	47
10	62,5	-4
15	63,9	-2

(*) ijking uitgevoerd met methaan

4.2 Relatieve responsfactoren en zuurstofsynergisme

Doordat de FID op verschillende componenten anders gaat reageren, is het noodzakelijk om een zo uniform mogelijke respons te verkrijgen met het toestel omdat het in de praktijk niet mogelijk is voor verschillende responsfactoren te corrigeren. Dit kan gebeuren door de FID te optimaliseren, wat gecombineerd met een aangepast brandergas, de invloed van zuurstof op het monitorsignaal minimaliseert.

In tabel 5 zijn de relatieve responsfactoren (R.R.F.) bij verschillende zuurstofgehalten weergegeven. Zij worden berekend aan de hand van volgende formule :

$$\text{R.R.F.} = (S_c/X_c)/(S_p/X_p)$$

met S_c : gemeten concentratie (mgC/Nm^3)
 X_c : referentiewaarde (mgC/Nm^3)
 S_p : gemeten concentratie propaan (mgC/Nm^3)
 X_p : referentiewaarde propaan (mgC/Nm^3)

Verschillen in responsfactoren voor éénzelfde component, worden in hoofdzaak veroorzaakt door het zuurstofgehalte. Ook eventuele spandrift kan bijdragen tot dit verschil, dit fenomeen kan nagegaan worden door de resultaten van de gelijke stappen 1 en 17 met mekaar te vergelijken (zie 4.3.).

Het is duidelijk dat de relatieve responsfactoren van de chloorhoudende (chloroform) component kleiner zijn dan de relatieve responsfactoren van de aromatische koolwaterstof (benzeen) en van het ester (ethylacetaat).

Voor de beoordeling van de RRF waarden is gebruik gemaakt van de criteria weergegeven in de Europese normen EN 12619 (ref. 2) en EN 13526 (ref. 3) (voor beide normen is dit in Table 1: Minimum performance requirements of FIDs). Dit resulteert in de volgende bereiken voor:

- benzeen: 0,8 – 1,1 volgens EN 13526 aromatic hydrocarbons
- chloroform: 0,7 – 1,2 is het verbrede bereik van methyleenchloride op basis van EN 12619
- ethylacetaat: 0,7 – 1,0 volgens EN13526 esters

Praktisch moet elk labo dat per component voor drie of meer stappen meer dan 0,1 afwijkt van de uiterste waarden van hoger vermelde bereiken een actieplan opstellen. De RRF waarden die niet aan dit criterium voldoen zijn in het vet weergegeven in tabel 5.

Aan het fenomeen van het zuurstofsynergisme wordt geen criterium verbonden aangezien dit al vervat zit in het criterium voor de RRF waarden.

Tabel 5 : Relatieve responsfactoren (R.R.F.) voor benzeen en chloroform bij verschillende zuurstofgehalten

Stap	Labo																O ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
benzeen																	
5	1.16	1.05	0.99	0.99	0.96	1.08	1.09	1.24	0.96	0.97	0.96	1.00	0.99	1.01	1.05	1.12	0,0
6	1.16	1.01	0.99	0.96	0.97	0.95	0.97	1.13	0.99	0.97	1.03	1.03	1.03	1.00	1.04	1.10	8,9
7	1.25	1.07	1.05	1.08	1.06	1.11	1.01	1.39	1.04	0.99	1.16	1.14	1.14	1.07	1.06	1.16	20,9
8	1.21	1.05	1.02	1.01	1.01	1.03	0.97	1.26	1.01	0.97	1.08	1.07	1.09	1.03	1.00	1.12	15,6
chloroform																	
9	0.54	0.65	0.76	0.69	0.68	0.65	0.70	0.71	0.77	0.67	0.59	0.97	0.92	0.68	0.61	0.62	0,0
10	0.56	0.68	0.83	0.76	0.85	0.71	0.59	0.68	0.87	0.59	0.68	1.12	1.05	0.73	0.70	0.69	20,3
11	0.53	0.67	0.79	0.72	0.74	0.62	0.56	0.69	0.81	0.54	0.64	1.01	0.98	0.69	0.60	0.63	7,8
12	0.56	0.69	0.82	0.76	0.80	0.69	0.58	0.72	0.85	0.56	0.67	1.07	1.03	0.73	0.67	0.65	15,3
ethylacetaat																	
13	0.61	0.62	0.65	0.63	0.68	0.63	0.69	0.62	0.63	0.64	0.63	0.69	0.68	0.66	0.62	0.73	0,0
14	0.63	0.61	0.66	0.64	0.72	0.67	0.64	0.52	0.65	0.66	0.72	0.72	0.71	0.67	0.65	0.74	20,3
15	0.60	0.62	0.65	0.63	0.69	0.64	0.62	0.58	0.63	0.64	0.68	0.68	0.69	0.65	0.64	0.71	7,8
16	0.64	0.63	0.68	0.65	0.72	0.69	0.64	0.57	0.66	0.65	0.72	0.71	0.72	0.67	0.66	0.71	15,3

4.3 Verloop van het monitorsignaal

De aangeboden afgassen in stap 1 en 17 zijn identiek. De gemeten concentraties in deze stappen kunnen gebruikt worden voor de berekening van het “niet-gecorrigeerde signaalverloop”.

Labo	Stap 1	Stap 17	Niet-gecorrigeerd signaalverloop (%)
1	81,8	81,8	0
2	78,7	72,1	-8
3	69,6	69,0	-1
4	75,4	72,8	-3
5	74,9	76,9	3
6	74	75	1
7	65,8	68,7	4
8	85	74,1	-13
9	82,3	74,8	-9
10	85,5	85	-1
11	80,1	82,8	3
12	66,3	64,6	-3
13	73,1	71,8	-2
14	73,9	75	1
15	74,5	73,8	-1
16	74,6	75,5	1

5 BESPREKING

Het monitorsignaal van labo 1, 2, 3, 14 en 16 ondervindt weinig invloed van het zuurstofgehalte. Bij de verschillende zuurstofconcentraties verschillen de relatieve responsfactoren van éénzelfde component (benzeen of chloroform) maximaal 10%. De vier labo's tijdens LABS 2002-2 en de vijf labo's tijdens LABS 1998-2 die dit presteerden gebruikten alle H₂/He als brandergas. Deze keer zijn er drie met H₂/He als brandergas, de andere twee gebruiken H₂. Van de andere labo's gebruiken er zes H₂/He, de andere vijf H₂.

Tabel 6 geeft een vergelijking tussen de verschillende ringtesten van LABS 1998-2, 2002-2 en 2004-3. Kolom drie geeft het aantal labo's aan op het totale aantal deelnemers waarvoor de relatieve responsfactoren van de verschillende componenten bij de verschillende zuurstofconcentraties maximaal 10% verschillen. Voor het bepalen van het bereik (kolom 6) en de gemiddelde waarde van de RRF per component over alle labo's heen is enkel met deze labo's rekening gehouden. Het is dan ook mogelijk dat de bereiken verschillen ten opzichte van die weergegeven waren in LABS 2002-2.

Tabel 6: vergelijking meetbereik RRF 1998-2, 2002-2 en 2004-3

		van	tot	bereik	gem.	
benzeen	1998-2	7/12 (58 %)	0,88	1,04	0,16	0,95
	2002-2	6/15 (40 %)	0,91	1,05	0,14	0,98
	2004-3	9/16 (56 %)	0,97	1,19	0,22	1,05
chloroform	1998-2	5/12 (42 %)	0,68	0,81	0,13	0,73
	2002-2	5/15 (33 %)	0,67	0,79	0,12	0,73
	2004-3	7/16 (44 %)	0,55	0,80	0,25	0,69
ethylacetaat	1998-2	7/12 (58 %)	0,64	0,71	0,07	0,68
	2002-2	/	/	/	/	/
	2004-3	14/16 (88 %)	0,62	0,72	0,10	0,66

Zowel voor benzeen als voor chloroform daalt het aantal labo's waarvoor de relatieve responsfactoren maximaal 10% verschillen eerst (in 2002), om in 2004 terug op het niveau te komen van 1998. Ook het bereik van de RRF vertonen voor deze twee componenten een gelijkaardige evolutie, eerst blijft het bereik ongeveer gelijk, om vervolgens in 2004 te stijgen.

Het aantal labo's waarvoor de relatieve responsfactoren onderling maximaal 10% verschillen is voor ethylacetaat sterk gestegen: 58 % in 1998 tegenover 88 % in 2004. Het bereik voor ethylacetaat is constant gebleven.

De gemiddelde waarde blijft nagenoeg constant voor benzeen en chloform in 1998 en 2002, alsook voor ethylacetaat in 1998 en 2004. In 2004 is de waarde voor benzeen iets gestegen, voor chloroform een beetje gedaald.

In principe is er sprake van signaalverloop wanneer het verschil tussen de eerste en de laatste stap meer dan 3 % bedraagt, wat het geval is voor labo 2, 7, 8 en 9. Het monitorsignaal zou bij deze labo's in feite gecorrigeerd moeten worden voor de optredende drift. In LABS 1998-2 vertoonden zeven van de twaalf labo's deze afwijking, nu dus nog vier labo's op zestien.

Gezien het belang van deze metingen en gezien de nood aan een degelijke derdelijnscontrole, zal de VITO in de toekomst dit type ringtest op een regelmatige basis blijven organiseren.

6 BESLUIT

Onderstaande tabel 7 geeft een overzicht van:

- a. De labo's die voldoen aan het criterium voor erkenningsproeven, nl. voor al de vijf stappen van propaan een afwijking vertonen die kleiner is dan 15 %,
- b. De labo's die een actieplan moeten opstellen omdat ze voor meer dan één stap van de vijf propaanstappen een afwijking vertonen die groter is dan 15%,
- c. De labo's die een actieplan moeten opstellen omdat ze voor drie of meer stappen per component meer dan 0,1 afwijken van de uiterste waarden van de hoger vermelde RRF bereiken.

Tabel 7: Overzicht (mogelijke) vrijstellingen van erkenningsproeven en actieplannen

	labo's
a	2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16
b	7, 8
c	1, 7, 8, 10

Referentie

- (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): EN 12619: Stationary source emissions – determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases – continuous flame ionisation detector method.

- (3): EN 13526: Stationary source emissions – determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at high concentrations in flue gases – continuous flame ionisation detector method.

7 BIJLAGEN

Bijlage 1 : Programma

Tijdens de ringtest voor de continue meting van organische componenten in emissies met totaal koolwaterstofmonitoren bevindt het testgas zich in een glazen distributieleiding die voorzien is van de nodige staalnamepunten. De verbinding van de totaal koolwaterstofmonitor met de leiding dient door de labo's zelf gerealiseerd te worden. Dit gebeurt d.m.v. een vrouwelijk stuk (Rotulex 19/9) met een bevestigingsklem (690-23) en een dichting (690-03).

Tijdens deze ringtest worden een twintigtal afgassen ter bemonstering aangeboden. In elk afgas dient het totaal koolwaterstofgehalte bepaald te worden. De emissies verschillen in samenstelling (organische componenten), concentratie en zuurstofgehalte. De aangeboden afgassen zijn droog. De concentraties van de organische componenten in de verschillende emissies variëren van 30 tot 200 mgC/Nm³.

Voor en na de ringtest bevindt zich nulgas (N₂) in de distributieleiding. De totaal koolwaterstofmonitoren dienen met eigen ijkgasen gekalibreerd te worden.

De VITO vraagt om de **totaal koolwaterstofmonitoren in het laboratorium op te stellen.** Bij de meting van organische koolwaterstoffen dient de lengte van de aanzuigleiding immers zo kort mogelijk gehouden worden.

In het gebouw Prodem is er een lift aanwezig die kan gebruikt worden om de totaal koolwaterstofmonitoren naar de tweede verdieping te transporteren.

De dagindeling is als volgt :

LABS 2004-1

09.00 – 16.00 ringtest fysische parameters

LABS 2004-2 en -3

7.30 – 9.00 Aankomst te Mol (Vito: gebouw Prodem) + installatie meetapparatuur

9.00 – 12.00 Ringtest totaal koolwaterstofmonitoren

12.00 – 13.00 Middagpauze

13.00 – 15.00 ringtest identificatie en kwantificatie organische componenten

Bijlage 2 : Gebruikte apparatuur + gebruikt ijkgas

Labo 1	Monitor : Testa FID 1230 Brander op H ₂ Ijkgas : 800 ± 3.2 ppm propaan in stikstof (Praxair)
Labo 2	Monitor : J.U.M. FID Model 3-300 A Brander op H ₂ /He (40/60) Ijkgas : 48.8 ppm propaan in stikstof (Messer)
Labo 3	Monitor : JUM 3-200 Brander op H ₂ /He (40/60) Ijkgas : 800 ppm methaan in stikstof (Messer)
Labo 4	Monitor : J.U.M. 3-300A Brander op H ₂ /He (40/60) Ijkgas : 1000 ppm propaan in lucht (Air liquide)
Labo 5	Monitor : Bernath Atomic 3006 Brander op H ₂ /He (40/60) Ijkgas : 80 ppm propaan in lucht (Air liquide)
Labo 6	Monitor : J.U.M. Model 3-300A Brander op H ₂ Ijkgas : 500 ppm propaan in stikstof (Messer)
Labo 7	Monitor : FID 100 Brander op H ₂ Ijkgas : 200.9 ppm propaan in stikstof (Messer)

Labo 8 Monitor : Ratfisch RS-53-T Brander op H ₂ /He (40/60) Ijkgas : 90.09 ppm propaan in lucht (Hoekloos)
Labo 9 Monitor : JUM 3-200 Brander op H ₂ /He Ijkgas : 81.4 ppm propaan in stikstof (Praxair/Indugas)
Labo 10 Monitor : Bernath Atomic BA 3006 Brander op H ₂ Ijkgas : 77.0 ppm propaan in lucht(Messer)
Labo 11 Monitor : Hartmann & Braun HFID Brander op H ₂ Ijkgas : 498 mg/m ³ propaan in stikstof (Messer)
Labo 12 Monitor : JUM 3-100 Brander op H ₂ /He (40-60 %) Ijkgas : 60 – 250 ppm propaan in stikstof (Praxair)
Labo 13 Monitor : JUM 3-300 A Brander op H ₂ /He (40/60) Ijkgas : 80 ppm propaan in stikstof (Praxair)
Labo 14 Monitor : FID VE7 (JUM) Brander op H ₂ /He (40/60) Ijkgas : 124.9 ppm propaan in stikstof (Air liquide)

Labo 15

Monitor : JUM 3-200

Brander op H₂

Ijkgas : 250 ppm propaan in lucht (Indugas)

Labo 16

Monitor : Hartmann & Braun Micro FID 100

Brander op H₂

Ijkgas : 80 ppm propaan in stikstof (Air liquide)

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

VITO
Boeretang 200
2400 Mol

Becewa
Venecoweg 17
9810 Nazareth

Laborelec
Rodestraat 125
1650 Linkebeek

TNO
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

CRIBC-CWOBKN
Avenue Gouverneur Cornez 4
7000 Mons

Chemiphar
Lieven Bauwensstraat 4
8200 Brugge

Bijlage 4 : Antwoordformulier

Labo:.....

Contactpersoon:.....

1. Praktische proef

Tabel 1: gemeten concentratie (uitgedrukt als mg C/Nm³) organische componenten in emissies

Stap	Concentratie (mg C/Nm ³)	Stap	Concentratie (mg C/Nm ³)
1		9	
2		10	
3		11	
4		12	
5		13	
6		14	
7		15	
8		16	

Opmerking: stappen duren ongeveer 10 minuten. Gedurende dit tijdsinterval is de concentratie organische componenten in de leiding stabiel.

2. Technisch gedeelte

2.1 Monitor :

2.2 Brandergas :

2.3 Ijkgas :

Concentratie :

Producent :