
DEFINITIEF RAPPORT

Derdelijnscontrole Lucht LABS – 2009

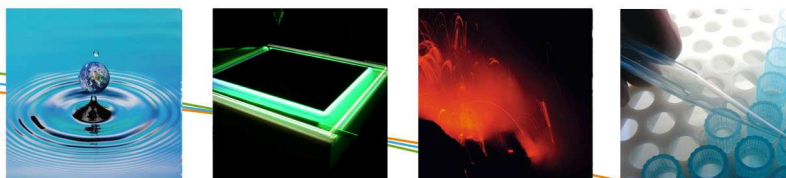
(LuchtAnalyse- en BemonsteringsSchema)

Externe kwaliteitscontrole voor erkende en kandidaat-erkende
laboratoria "Lucht"

B. Baeyens, E. Damen, R. De Fré, F. Maes, G. Otten

2009/MRG/R/181

Augustus 2009



Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

SAMENVATTING

Op woensdag 22 en donderdag 23 april 2009 werd door VITO in het kader van de externe kwaliteitscontrole voor erkende en kandidaat-erkende laboratoria "lucht" een derdelijnscontrole "Lucht" georganiseerd. Volgende zes parameterpakketten werden bij de ringtest aangeboden.

1. LABS2009-1: identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten
2. LABS2009-2: de parameters temperatuur, druk, volume en watergehalte
3. LABS2009-3: stofweging
4. LABS2009-4: de continue meting van organische componenten in emissies met totaal koolwaterstofmonitoren
5. LABS2009-5: de continue meting van anorganische rookgassen
6. LABS2009-6: de bepaling van gasvormig waterstofchloride

De aangeboden concentraties binnen de verschillende pakketten liggen steeds op emissieniveau.

Aan andere, niet erkende, labo's wordt eveneens de mogelijkheid geboden om deel te nemen aan deze derdelijnscontrole.

In totaal namen 17 erkende of kandidaat erkende labo's en 10 niet erkende labo's deel aan de derdelijnscontrole lucht.

LABS 2009-1 Identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten

Vijftien labo's hebben deelgenomen aan de ringtest identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten in emissies. De ringtest werd gehouden op 22 april van 10 uur tot 10u30 in gebouw Prodem.

In totaal werden er tien componenten aangeboden die geïdentificeerd en gekwantificeerd dienden te worden.

Elk erkend of kandidaat erkend labo dat één of meerdere resultaten heeft met een afwijking van meer dan 20 % dient een actieplan op te stellen.

De laboratoria 2, 6, 7, 10, 13, 14, 18, 23 en 26 hebben grotere afwijkingen gerapporteerd voor één of meerdere stappen die als criterium worden weerhouden, van de labo's 2, 7, 13, 14 en 23 wordt verwacht dat ze een actieplan opstellen.

LABS 2009-2 Parameters temperatuur, druk, volume en watergehalte

De ringtest voor de bepaling van temperatuur, druk, volume en watergehalte werd doorlopend gehouden in gebouw LAN op 22 en 23 april.

Voor de volumebepaling werd aan elk labo gevraagd een hoeveelheid gas van ongeveer 100 liter aan te zuigen met een uitrusting voor het bemonsteren van rookgassen voor natchemische analyses en hiervan nauwkeurig het volume te meten.

Bij de temperatuurmetingen werd één temperatuur in de range van 50 tot 200°C aangeboden.

Voor de bepaling van de gassnelheid werden twee snelheden aangeboden op twee verschillende niveaus (tussen 4 en 20 m/s gemeten). Aan labo's die zowel standaard- als s-pitotbuizen gebruiken, werd gevraagd om met beide types de testen uit te voeren.

Verspreid over de twee dagen kreeg elk laboratorium de kans om gedurende een periode van maximum 1 uur een waterbepaling uit te voeren. Het gegenereerde watergehalte lag tussen 5 en 15 vol%.

Bij elk van de vier parameters was de opdracht de metingen uit te voeren met de operationele apparatuur die voor rookgasmetingen op locatie wordt gebruikt.

Voor elke parameter werden per labo de absolute en relatieve afwijkingen van de meetwaarde ten opzichte van de referentiewaarde berekend. Tevens werd een meetonzekerheid van de groep tegenover de referentiewaarde, s_D , bepaald als

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n z_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n z_i \right)^2 \right]}$$

met

- s_D de standaarddeviatie op het verschil tussen de meetwaarde en de referentiewaarde
- $z_i = (x_i - y_i)/y_i$ is het verschil tussen de koppels meetwaarden
- n is het aantal vergelijkende metingen.

Aan de erkende en kandidaat erkende labo's wordt gevraagd een actieplan met corrigerende maatregelen op te stellen indien afwijkingen werden gerapporteerd die hoger zijn dan deze hieronder vermeld.

- Voor volume een afwijking van 8%
- Voor temperatuur een absolute afwijking van 2°C
- Voor snelheid een afwijking van 12,5%-0,53%*v
- Voor water een afwijking van 15%

In het totaal worden 10 actieplannen opgevraagd: 1 voor volume (labo 5), 1 voor temperatuur (labo 3), 7 voor de snelheidsmeting (labo's 2, 5, 7, 13, 14, 25 en 27) en 1 voor de waterbepaling (labo 5).

LABS2009-3 Stofweging

Voor de belading met lage stofgehalten namen 22 labo's deel aan de ringtest. Voor de ringtest hoge stofgehalten waren er 23 deelnemers. Voor de stofweging laag en voor de stofweging hoog werd aan de labo's gevraagd telkens een set van 5 filters te bezorgen aan het referentielaboratorium. Deze sets werden dan beladen door het referentielabo tijdens de ringtesten en opnieuw aan de labo's meegegeven ter weging.

Elk erkend of kandidaat erkend labo dat één of meerdere resultaten heeft met een afwijking van meer dan 15 % voor de lage gehalten en 10 % voor de hoge gehalten dient een actieplan op te stellen. Van de labo's 2, 7 en 25 wordt verwacht dat ze een actieplan opstellen.

LABS2009-4 Totaal koolwaterstoffen

Negentien labo's hebben deelgenomen aan de ringtest bepaling van totaal koolwaterstoffen in emissies. De ringtest werd gehouden op 23 april van 10 uur tot 12u00 in gebouw Prodem.

In totaal werden dertien stappen aangeboden van ongeveer telkens 10 minuten.

Elk erkend of kandidaat erkend labo dat voor de stappen 1, 2, 3 en 15 één of meerdere resultaten heeft met een afwijking van meer dan 15 % t.o.v. de referentiewaarde dient een actieplan op te stellen.

Van het labo 2 wordt verwacht dat ze een actieplan opstellen.

Voor de beoordeling van de relatieve responsfactoren (RRF) is gebruik gemaakt van de criteria weergegeven in de Europese normen.

Praktisch moet elk erkend of kandidaat erkend labo dat per component voor 2 of meer stappen meer dan 0,1 afwijkt van de uiterste waarden vermeld in de normen een actieplan opstellen.

Labo's 4, 22 en 24 voldoen niet aan dit criterium voor aceton, labo's 4 en 22 dienen hiervoor een actieplan op te stellen.

LABS 2009-5 Ringtest anorganische rookgassen

Drieëntwintig laboratoria hebben deelgenomen aan de ringtest anorganische rookgassen. De ringtest werd gehouden op 23 april van 13u30 uur tot 16u00 in gebouw Prodem.

Tijdens de ringtest werden er negen referentie-rookgassen ter bemonstering aangeboden. Alle negen deze mengsels bevatten componenten met constante concentraties. Van deze negen waren er zes 'kalibratiestappen' met één component in droge N₂ of lucht (< 0,8 vol% vocht absoluut); 1 kalibratiestap (SO₂) bevatte een bevochtigd dragergas en drie stappen bevatte meerdere componenten waarvan één stap meerdere componenten bevatte in een bevochtigd dragergas (vochtgehalte 4,8 vol% absoluut).

De erkende en kandidaat erkende labo's die een relatieve afwijking rapporteerden van 10 % of meer (0,3 vol % absoluut voor O₂) voor stappen 2, 3, 8 en 9 of 20 % of meer (0,3 vol% voor O₂) voor de andere stappen dienen een actieplan op te stellen.

Labo's 1, 2, 4, 5, 9, 12, 13, 16, 19, 21, 23 en 25 voldoen niet aan één of meer van deze criteria.

Labo's 1, 2, 4, 5, 13, 16, 21, 23 en 25 dienen hiervoor een actieplan op te stellen.

LABS 2009-6 Ringtest gasvormig waterstofchloride

Twintig laboratoria hebben deelgenomen aan de ringtest gasvormig waterstofchloride.

Bij de ringtest werden drie stalen als halfuurgemiddelde aangeboden. De concentraties van deze stalen bevinden zich in de range 1-300 mg/Nm³

Elk erkend of kandidaat erkend labo dat voor de stappen 1,2 en 3 een resultaat heeft met een afwijking van meer dan 20 % t.o.v. de referentiewaarde dient een actieplan op te stellen. Labo's 11, 13 en 24 voldoen niet aan deze voorwaarde. Van labo 13 wordt verwacht dat het een actieplan opstelt.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	IV
Lijst van tabellen	VI
Lijst van figuren	VII
Deel 1: Bespreking	8
1 <i>SITUERING VAN DE LABS-RINGTEST</i>	8
2 <i>AANMAAK REFERENTIE</i>	9
2.1 <i>Vluchtige organische componenten</i>	9
2.2 <i>Fysische parameters volume, temperatuur, snelheid en waterdampgehalte</i>	10
2.2.1 <i>Temperatuur</i>	10
2.2.2 <i>Volume</i>	10
2.2.3 <i>Gassnelheid</i>	11
2.2.4 <i>Watergehalte</i>	12
2.3 <i>Stof belading</i>	13
2.3.1 <i>Validatie</i>	13
2.3.2 <i>Ringtest stofweging</i>	14
2.4 <i>Totaal koolwaterstoffen</i>	15
2.4.1 <i>Inleiding</i>	15
2.4.2 <i>Samenstelling van het te bemonsteren afgas</i>	15
2.5 <i>Anorganische rookgassen</i>	16
2.5.1 <i>Inleiding</i>	16
2.5.2 <i>Samenstelling van het te bemonsteren testgas</i>	16
2.6 <i>Gasvormig HCl</i>	17
3 <i>STATISTISCHE VERWERKING RESULTATEN</i>	18
3.1 <i>Ringtesten Labs2009-1, Labs2009-4, Labs2009-5 en LABS2009- 6</i>	18
3.2 <i>Ringtesten Labs2009-2 en Labs2009-3</i>	18
4 <i>BESPREKING VAN DE RESULTATEN</i>	20
4.1 <i>Vluchtige organische componenten</i>	20
4.2 <i>Fysische parameters</i>	21

4.2.1	Fysische parameters volume, temperatuur, snelheid en waterdampgehalte	21
4.2.2	Volumebepaling	21
4.2.3	Temperatuur	22
4.2.4	Snelheidsmetingen	23
4.2.5	Waterbepaling	25
4.3	<i>Stof</i>	25
4.3.1	Lage stofconcentraties	26
4.3.1.1	KCl laag	26
4.3.1.2	KNO ₃ laag	26
4.3.1.3	(NH ₄) ₂ SO ₄ laag	27
4.3.2	Hoge stofconcentraties	27
4.3.2.1	KCl hoog	27
4.3.2.2	KNO ₃ hoog	28
4.3.2.3	(NH ₄) ₂ SO ₄ hoog	28
4.3.3	Blanco's	28
4.3.4	Besluit stofbelading	29
4.4	<i>Totaal koolwaterstoffen</i>	29
4.5	<i>Anorganische rookgassen</i>	30
4.6	<i>Gasvormig waterstofchloride</i>	31
4.6.1	Bespreking	31
4.6.2	Stap 1	31
4.6.3	Stap 2	31
4.6.4	Stap 3	32
4.6.5	Besluit HCl	32
Deel 2: Resultaten per labo voor de ringtesten LABS2009-1, LABS2009-4, LABS2009-5 en LABS2009-6		33
Deel 3: Resultaten per parameter voor de ringtesten LABS2009-1, LABS2009-4, LABS2009-5 en LABS2009-6		33
Deel 4: Resultaten per labo en per parameter voor LABS2009-2 en LABS2009-3		33
Deel 5: Methodes per labo		33
Referenties		34
Bijlage		35
Bijlage 1:	Uitnodiging	35
Bijlage 2:	Lijst van de deelnemende labo's	41

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Kwantitatief te bepalen componenten	9
Tabel 2: Procentuele afwijking na 1, 2, 3 en 16 u droging bij een temperatuur van 160 °C	14
Tabel 3: Concentratie, zuurstofgehalte en aanwezige component in de distributieleiding tijdens de interlaboratoriumvergelijking.....	15
Tabel 4: Concentraties rookgassen tijdens de ringtest.....	16
Tabel 5: Componenten waarvoor SF% > 20%	20
Tabel 6: Referentieconcentraties van de verschillende stappen, uitgedrukt in mg/Nm ³ , bij 0°C en 1013 mbar, droog gas.	31

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Schematische voorstelling van de windtunnel	12
Figuur 2: Schematische voorstelling van de generatieopstelling voor watermengsels	13

DEEL 1: BESPREKING

1 SITUERING VAN DE LABS-RINGTEST

Op woensdag 22 en donderdag 23 april 2009 werd door VITO in het kader van de externe kwaliteitscontrole voor erkende en kandidaat-erkende laboratoria "lucht" een derdelijnscontrole "Lucht" georganiseerd. Volgende vijf parameterpakketten werden bij de ringtest aangeboden.

1. LABS2009-1: identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten
2. LABS2009-2: de parameters temperatuur, druk, volume en watergehalte
3. LABS2009-3: stofweging
4. LABS2009-4: de continue meting van organische componenten in emissies met totaal koolwaterstofmonitoren
5. LABS2009-5: de continue meting van anorganische rookgassen
6. LABS2009-6: de bepaling van gasvormig waterstofchloride

Volgens Art. 1.3.3.1. van Vlarem II moet een erkende milieudeskundige lucht "verplicht deelnemen en actief meewerken aan de door het Departement Leefmilieu, Natuur en Energie of het referentielaboratorium in de beschouwde discipline georganiseerde externe kwaliteitscontroles van de opdrachten waarvoor hij erkend is; de resultaten van deze controles worden anoniem kenbaar gemaakt aan de deelnemende erkende en niet erkende milieudeskundigen".

Aan de hand van overzichtstabellen en -grafieken wordt in voorliggend rapport met bijlagen de afwijking van elke individuele meting gesitueerd ten opzichte van de referentiemeetwaarden en de meetwaarden van de andere laboratoria. De resultaten worden, zoals hoger aangegeven, op anonieme basis verwerkt. Elk deelnemend labo kent evenwel zijn eigen deelnemingsnummer. De volgorde van toekenning van deze nummers gebeurt willekeurig en is niet gekoppeld aan enig criterium.

2 AANMAAK REFERENTIE

2.1 Vluchtige organische componenten

Het referentiegas bestond uit 10 kwantitatief (zie onderstaande tabel 1) te bepalen componenten die werden gekozen uit de lijst van parameterpakket 12 (zie in bijlage 1). Het aangeboden afgas was droog.

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.

De stabiliteit van de organische componenten in het afgas werd gedurende de hele ringtest opgevolgd m.b.v. GC-FID met gas sample loop en directe analyse. De relatieve standaarddeviaties op de concentratie van de kwantitatief te bepalen componenten zijn component-afhankelijk. Ze situeren zich typisch tussen 0,5 en 3 % 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.

Tabel 1: Kwantitatief te bepalen componenten

Polluent	Concentratie (mg/Nm ³) (*)
2-Methylcyclohexanon	140,5
Cumeen	151,0
p-Xyleen	130,7
Ethylbenzeen	70,1
1,2-Dichloorethaan	30,0
Benzeen	8,69
Methylacrylaat	8,25
2-Butanon	89,8
Vinylacetaat	80,6
Trichloormethaan	26,7

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

2.2 Fysische parameters volume, temperatuur, snelheid en waterdampgehalte

In de volgende paragrafen worden voor de parameters temperatuur, volume, gassnelheid en watergehalte de gebruikte toestellen en generatiemethode beschreven.

2.2.1 Temperatuur

De temperatuurmetingen werden uitgevoerd met behulp van een gefluïdiseerd zandbad van het merk Techne, type SBL-2. Dit bad heeft een diameter van 22,8 cm, een nuttige diepte van 14 cm en bevat ± 16 kg alundum zand. Het gedraagt zich als een geroerd gethermostatiseerd oliebad met dat voordeel dat de te controleren temperatuursondes schoon blijven. De minimum instelbare temperatuur is $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, het maximum is $600^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Een homogene temperatuur over het volledige volume alundum wordt bereikt door het doorsturen van een voldoende hoog debiet aan zuivere, droge lucht. Dit debiet wordt mede bepaald door de gewenste temperatuur. De maximaal toegestane afwijking op de verschillende punten en diepten bedraagt $0,3^{\circ}\text{C}$.

Omwille van het hygroscopisch karakter van alundum wordt het bad bij een nieuwe in gebruikname voorafgaandelijk gedurende 8 uur op een temperatuur van 90°C verwarmd om het aanwezige vocht te verwijderen.

De temperatuur van het alundum wordt geregeld met een TC-8D temperatuur controller van Techne. Deze is uitgerust met een chromel alumel (type K) thermokoppel. Het regelbereik is begrepen tussen 0°C en 630°C .

De temperatuurcontrole van het bad gebeurt door middel van een Ametek Digital Temperature Indicator (DTI) 100 van Jofra Instruments. Dit is een draagbaar systeem dat ontworpen is voor snelle en natrekbare kalibratie. Het toestel heeft een resolutie van $0,01^{\circ}\text{C}$ en wordt serieel uitgelezen via een RS232. De sensor die met de DTI 100 verbonden is, is een Pt 100. Het geheel is BKO gekalibreerd.

Vooraleer de eigenlijke ringtest georganiseerd werd, werd de integrale opstelling uitgebreid getest en gevalideerd. De uitgebreide onzekerheid ten gevolge van de inhomogeniteit en de instabiliteit van het zandbad bedraagt bij een temperatuur van de orde van grootte van 70°C $0,8\%$. Voor een overzicht van de validatiegegevens wordt verwezen naar rapport 2001/MIM/R/21 "Referentiewerk "Lucht", LABS 2000-2" van maart 2001.

2.2.2 Volume

De volume ringtest werd georganiseerd met behulp van een Bell-prover van het merk Sierra, type MBP 20. Dit toestel bestaat uit een roestvrij stalen cilinder van 600 l die in een oliegevulde kamer wordt ondergedompeld. Wanneer het gas door de testopstelling stroomt en de Bell-prover binnenkomt wordt de cilinder verplaatst. Hij wordt hierbij in evenwicht gehouden door twee tegengewichten die aan kettingen zijn opgehangen.

Aan de bovenkant van de cilinder is een metalen draad bevestigd die verbonden is met een lineair optisch encodersysteem, Telesco model PT101: 0 – 50 inch, dat de

positie van de cilinder en zijn verplaatsing, die door de gasstroom veroorzaakt wordt, meet.

Ter hoogte van de toegangsleiding van de cilinder wordt de temperatuur van het gas gemeten evenals de verschuldruk ten opzichte van de atmosfeer (0,1 tot 0,3 mbar).

De temperatuur wordt gemeten met een Pt100 en uitgelezen met een transmitter van "PR Electronics", model 2202. De meting is gevalideerd tussen omgevingstemperatuur en 0°C.

De gecertificeerde druksensor die gebruikt wordt is van het merk 'Setra', model 239 (0-15 inch H₂O) en werd vóór de ingebruikname gekalibreerd tegenover een BKO-gecertificeerde, geïnclineerde oliemanometer.

De analoge uitgangssignalen van verplaatsing, druk en temperatuur worden via een datalogger (ADAM) om de 10 s opgeslagen op PC.

De atmosferedruk wordt gemeten met een digitale barometer van Setra, model 370 die vóór gebruik vergeleken werd met een BKO-gecertificeerde barometer en eveneens opgeslagen op PC.



De bovenstaande methodologie realiseert de herleidbaarheid van de aangeboden volumes naar de primaire grootte lengte.

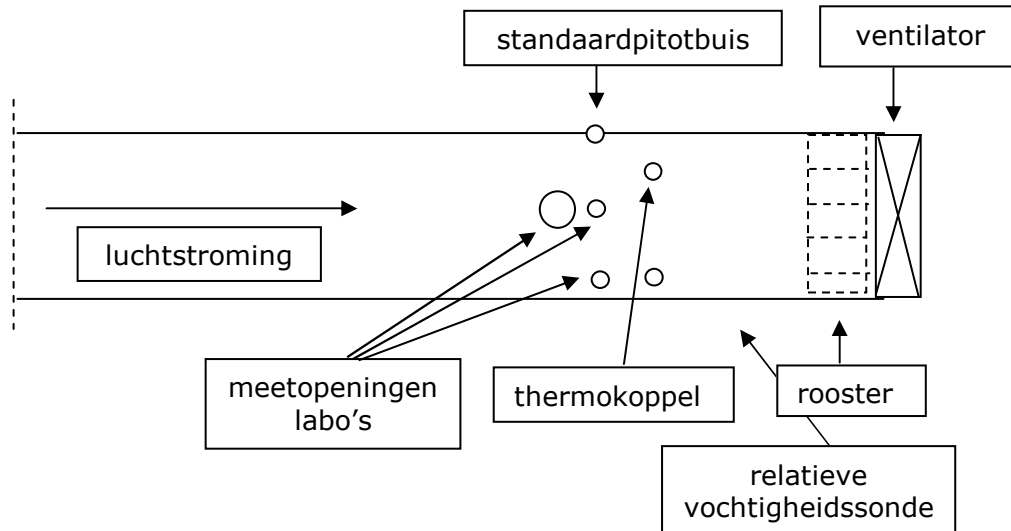
De totale fout op de volumebepaling met de Bell prover werd berekend met de onzekerheden op volume, temperatuur en druk. De belangrijkste onzekerheid is afkomstig van de schommelingen in atmosferedruk en temperatuur en de diameter van de klok.

De totale relatieve fout, uitgedrukt als standaarddeviatie, bedraagt 0,2%. De geëxpandeerde meetonzekerheid (dekkingsfactor 2) of de 95% betrouwbaarheid is gelijk aan 0,4 % of 0,4 l op 100 l.

Een overzicht van de uitgevoerde validaties en de bekomen resultaten werd opgenomen in rapport 2001/MIM/R/21 "Referentiewerk "Lucht", LABS 2000-2" van maart 2001.

2.2.3 Gassnelheid

De gassnelheidsmetingen werden uitgevoerd in een windtunnel, geconstrueerd uit roestvrij staal, die door Vito gebouwd werd en schematisch wordt weergegeven in figuur 1. De tunnel heeft een inwendige diameter van 50 cm en een totale lengte van 6 m. De gassnelheid wordt gegenereerd door een frekwentiegestuurde ventilator. Om een homogene snelheidsverdeling over de volledige diameter te garanderen wordt onmiddellijk vóór de ventilator een roosterstructuur geplaatst. Tevens wordt aan de ingang van de buis een draadnet gemonteerd. In de buis zijn 6 meetopeningen aangebracht, vijf met een diameter van 11 mm en één met een diameter van 40 mm. In één van de meetopeningen wordt een standaardpitotbuis als referentiemeettoestel geplaatst: deze werd tijdens de metingen in verticale richting (van boven naar beneden) gemonteerd met de opening op een diepte van 25 cm. Twee meetopeningen worden gebruikt voor respectievelijk een temperatuurmeting met een thermokoppel en een vochtbepaling met een relatieve vochtigheidssonde. De drie overblijvende meetopeningen (1 grote en 2 kleine) staan ter beschikking van de deelnemende laboratoria.



Figuur 1: Schematische voorstelling van de windtunnel

Vooraleer de opstelling voor de ringtest werd gebruikt werden de volgende parameters gevalideerd:



- vergelijkbaarheid meetpunt-referentiepunt
- homogeniteit van de meetdoorsnede
- stabiliteit van de ingestelde snelheid in functie van de tijd
- herhaalbaarheid

Voor de bijhorende resultaten wordt verwezen naar rapport 2001/MIM/R/21 "Referentiewerk "Lucht", LABS 2000-2" van maart 2001.

Uit de gegevens van de homogeniteits-, stabiliteits- en herhaalbaarheidstesten werd een uitgebreide meetonzekerheid van 5,2% voor de lage en 2,1% voor de hoge snelheid afgeleid.

2.2.4 Watergehalte

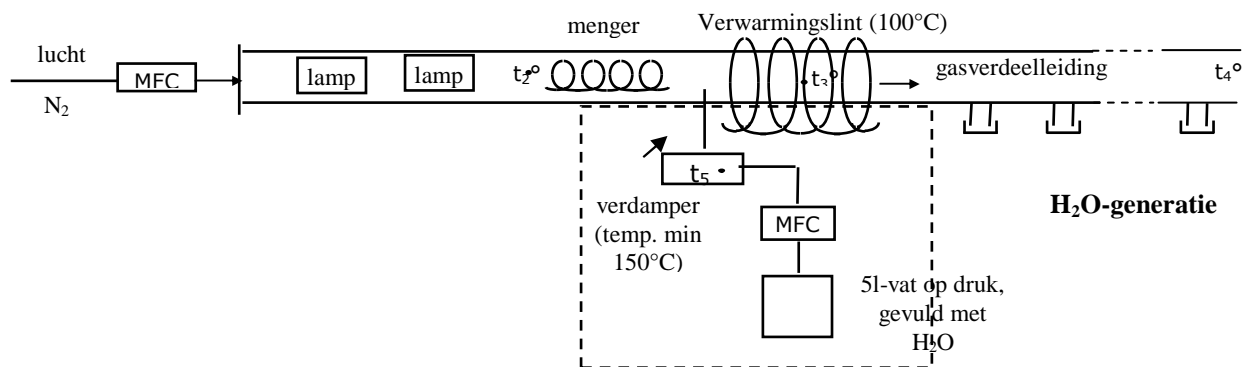
Het genereren van waterdamp gebeurt met een watergevuld vat van 5 liter, een massadebietsmeter voor water (0-1000 g/h) en een verdamper (= stoompot). Het vat wordt op 1 bar overdruk gezet waardoor het water naar de mass flow controller (MFC) geperst wordt die het debiet meet en controleert. Vervolgens stroomt het water in de

verwarmde verdamer. De geproduceerde stoom wordt na een statische mengers in een glazen buis geïnjecteerd waar het op 100°C, voorverwarmde verdunningsgas de gasstroom kan verdunnen tot een dauwpunt van maximum 80°C. De MFC wordt geijkt door dit waterdebiet in een erlenmeyer op een balans te leiden. Deze balans registreert de gewichtstoename m.b.v. een PC. De stoompot heeft een capaciteit van maximum 25 ml water per minuut. De temperatuur van de stoompot wordt automatisch geregeld met een temperatuurregelaar en gemeten met een voeler (type-K) op 1 cm boven de bodem in de pot. De temperatuur in de pot wordt geregeld tussen de 150 en 250°C. Met bovenstaand systeem kunnen vochtgehalten tot 50% gegenereerd worden.

Om de afgifte te kunnen registreren worden de data van de MFC gelogd, bij voorkeur met intervallen van 1 minuut.

Een schematische voorstelling van de generatieopstelling wordt weergegeven in figuur 2.

De uitgebreide meetonzekerheid op het generatiesysteem voor water werd bepaald op 2% (rel) bij een watergehalte van 5 tot 25%.



Figuur 2: Schematische voorstelling van de generatieopstelling voor watermengsels

2.3 Stof belading

2.3.1 Validatie

De meetonzekerheid op de stofbepaling in de geconditioneerde weegruimte wordt hoofdzakelijk bepaald door de gravimetrische bepaling, de periode van droging en de droogtemperatuur.

Bij de keuze van de zouten voor het beladen van de filters werd de droogtijd geëvalueerd in functie van de temperatuur van droging. Onderstaande tabel 2 geeft een overzicht van de procentuele afwijking (verschil tussen gewogen stof en beladen stof) van vier zouten en een blanco (ultrapuurwater) in functie van de droogtijd bij een droogtemperatuur van 160 °C (EN 13284-1). De tabel geeft voor de zouten KCl,

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 en de blanco filter (UPW) telkens een gemiddelde waarde weer van 3 filters.

In de tabel is op te merken dat bij de droging van de met $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beladen filters, er een grote afwijking is tegenover de theoretische referentiewaarde. Het zout kopersulfaat-pentahydraat bevat verschillende gehydrateerde watermoleculen die in 3 duidelijk gescheiden temperatuursdomeinen vrijgesteld worden nl. rond 75 °C, rond 120 °C en ten slotte rond 230 °C. Rond de temperatuur van 160 °C kan men verwachten dat 4 watermoleculen afgedampt zijn. Indien de referentiewaarde hiervoor wordt gecorrigeerd is de afwijking beduidend lager (in de tabel tussen haakjes weergegeven).

Bij een droogtemperatuur van 160 °C kan voor KCl, KNO_3 en de blanco filter (UPW) reeds na 1 uur droging, een weging worden uitgevoerd. Voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kan bij een droging bij 160 °C, na 3 u een stabiele uitlezing van het gewicht worden bekomen. De filters beladen met het zout $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vertonen bij een droogtemperatuur van 160 °C een onstabiel gedrag en verliezen irreversibel stof.

Tabel 2: Procentuele afwijking na 1, 2, 3 en 16 u droging bij een temperatuur van 160 °C

Filterdroging EN 13284-1				
% afw.	1u	2u	3u	16u
KCl	2,0	1,6	0,8	0,7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-1,0	-3,5	-6,1	-11,2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-27,7 (1,7)*	-27,8 (1,5)*	-28,2 (0,9)*	-28,0 (1,2)*
KNO_3	0,5	0,6	0,7	0,7
blanco UPW	-100,0	-100,0	-100,0	-100,0

*: gecorrigeerde referentiewaarden

2.3.2 Ringtest stofweging

De filters worden in een geconditioneerd ruimte beladen met verschillende stofgewichten.

Voor de belading van de filters wordt een bepaalde hoeveelheid van een suspensie van een zout op de filter gebracht en gewogen.

Voor de ringtest stofweging werd voorzien dat elk laboratorium wegingen uitvoert op een set van 5 filters, waarvan er 4 beladen werden met respectievelijk KCl, KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en ultrapuurwater. De vijfde filter werd niet beladen en fungeert als blanco.

Aan de labo's die zowel een erkenning hebben voor lage (< 20 mg/Nm³) als hoge (> 20 mg/Nm³) stofconcentraties (respectievelijk parameterpakketten 2 en 3), werd gevraagd om voor elk concentratieniveau een filterset te laten beladen en af te wegen.

2.4 Totaal koolwaterstoffen

2.4.1 Inleiding

Tijdens de ringtest werden propaan, chloroform, aceton en toluen aangeboden waarbij de concentraties varieerden van 18,9 tot 116,4 mgC/Nm³. De proef was opgebouwd uit 13 stappen van ongeveer 10 minuten. Tijdens elke stap was er telkens maar 1 organische component aanwezig. De stabiliteit van het testgas werd tijdens de oefening opgevolgd m.b.v. GC-FID en een TKWS monitor.

2.4.2 Samenstelling van het te bemonsteren afgas

In tabel 3 worden de concentratie, het zuurstofgehalte en de aanwezige component in de distributieleiding weergegeven voor de verschillende stappen. De aangeboden afgassen waren droog.

Voor de generatie van de gewenste chloroform-, aceton- en toluenconcentraties 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. 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.

Tabel 3: Concentratie, zuurstofgehalte en aanwezige component in de distributieleiding tijdens de interlaboratoriumvergelijking

Stap	Component	Concentratie (mgC/Nm ³) (*)	O ₂ -gehalte (%)
1	propaan	37,5	0,0
2	propaan	18,9	20,9
3	propaan	93,5	8,3
4	chloroform	65,6	8,1
5	chloroform	84,2	0,0
6	chloroform	73,9	20,4
7	aceton	102,1	20,4
8	aceton	88,9	7,9
9	aceton	116,4	0,0
12	tolueen	43,7	0,0
13	tolueen	51,9	20,3
14	tolueen	40,5	8,1
15	propaan	37,5	0,0

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

2.5 Anorganische rookgassen

2.5.1 Inleiding

Tijdens de ringtest werden er negen referentie-atmosferen ter bemonstering aangeboden. Alle negen deze atmosferen bevatten rookgassen met constante concentraties. Van deze negen waren er zes 'kalibratiestappen' met één component in droge N₂ of lucht (< 0,8 vol% vocht absoluut); 1 kalibratiestap (SO₂) bevatte een sterk bevochtigd dragergas en drie stappen bevatte meerdere componenten waarvan één stap meerdere componenten bevatte in een bevochtigd dragergas (vochtgehalte 4,8 vol% absoluut).

2.5.2 Samenstelling van het te bemonsteren testgas

Voor de aanmaak van de testgassen is gebruik gemaakt van een ééntrapsverduunning. De generatie van de rookgassen CO en CO₂ gebeurt vanuit een gasfles met een zuiver gas; SO₂, NO en NO₂ zijn gegenereerd vanuit een gasfles die de component in een verdunde vorm bevat, maar waarbij de waarde vermeld op het analysecertificaat in voortesten gecontroleerd is met behulp van de zuivere component.

De verduunning van de zuivere gassen gebeurde met stikstof en/of lucht. De regeling van alle gasdebieten gebeurt met behulp van thermische massadebietsregelaars, die gekalibreerd werden met referentie naar een primaire standaard.

Tijdens de oefening werd de stabiliteit van de testgassen opgevolgd door middel van een NGA-2000 toestel voor SO₂, CO en CO₂ en een NGA-XStream voor NO, NO₂ en O₂.

Uit de uitgevoerde metingen tijdens de ringtest (digitaal via data-acquisitie) blijkt dat de aangeboden concentraties in de verschillende stappen constant waren (relatieve standaardafwijking < 1,5 %). De referentiewaarden van de concentraties van de rookgassen tijdens de ringtest worden in tabel 4 weergegeven.

Tabel 4: Concentraties rookgassen tijdens de ringtest

Stap	Concentratie (mg/Nm ³)					Concentratie (%)		Absoluut vochtgehalte (%) (per volume-eenheid droog gas)
	CO	SO ₂	NO(als NO ₂)	NO ₂	NO _x	O ₂	CO ₂	
1				31,34	31,34	20,95		< 0,4
2						19,84	5,24	< 0,4
3		54,3				20,94		< 0,4
4		99,0				17,62		4,8
5	66,3	141,0	162,6	31,60	194,2	6,75	4,58	4,8
6	125,8	150,8	71,1		71,1	4,48		< 0,4
7	113,2	30,7	185,5		185,5	3,52	2,70	< 0,4
8			66,6		66,6			< 0,1
9	84,4							< 0,1

Bij vorige ringtesten en validatiewerk is vastgesteld dat over de lengte van de proefluchtverdeeleenheid bij hoge NO-concentraties een kleine hoeveelheid NO wordt omgezet in NO₂ ($\pm 1,4$ mg/Nm³). Hierdoor ontstaat een concentratiegradiënt voor NO en NO₂ over de lengte van de proefluchtverdeeleenheid. De som van beide stikstofdioxiden is evenwel constant en wordt bijgevolg als referentiewaarde genomen.

Normaal condities zijn gerefereerd naar 273 K en 101,3 kPa, droog gas. Voor O₂ en CO₂ betreft het concentraties in volumeprocent droog gas.

2.6 Gasvormig HCl

Bij de ringtest gasvormig HCl werden in 2 stappen van een half uur en 1 stap van een uur 3 concentraties aangeboden in de range van 1-300 mg/Nm³.

Een verdunde HCl-oplossing ($\pm 0,2$ g HCl/l, ± 6 g HCl/l of ± 55 g HCl/l afhankelijk van de aan te maken HCl-concentratie) wordt met behulp van een vloeistofpomp opgezogen. De verpompte hoeveelheid HCl wordt continu gewogen en de balansuitlezing wordt op PC gelogd. Een verwarmd N₂-gasstroom van ± 160 l/min wordt als verdunningsgas bijgevoegd.

De debieten aan verdunningsgas worden met een Bell-provervat van het merk Sierra, type MPB 20 (MIE-ILU-319) gekalibreerd. Deze kalibraties vinden voor en na de bemonsteringen op eenzelfde dag plaats.

De HCl-generatie-oplossingen worden aangemaakt door verdunning vanuit een aangekochte 31,2% HCl-stockoplossing. De titer van de stockoplossingen werd gecontroleerd door titratie met Na₂CO₃, hier werd een gemiddelde afwijking van $\pm 2\%$ tegenover de certificaatwaarde vastgesteld.

De verschillende oplossingen werden ter controle met ionchromatografie geanalyseerd.

3 STATISTISCHE VERWERKING RESULTATEN

3.1 Ringtesten Labs2009-1, Labs2009-4, Labs2009-5 en LABS2009- 6

In deel 2 (Resultaten per deelnemer) wordt voor elk deelnemend labo een overzicht gegeven waarbij de resultaten van alle ringtesten waaraan het labo in 2009 deelnam vergeleken worden ten opzichte van de resultaten van de andere labo's.

Deel 3 (Resultaten per parameter) geeft een overzicht per parameter en per stap van alle resultaten van labo's die aan de betreffende stap deelnamen.

De datasets werden eerst onderworpen aan een uitschiertest. Als uitschiertest wordt de Grubbstest gebruikt (90 % confidentie, 2 zijdige toetsing). De uitschieters worden vetgedrukt weergegeven. Na deze uitschiertest wordt met de Shapiro-Wilk test de normaliteit van de verdeling van de resterende dataset getoetst.

Voor elke meetwaarde werd een z-score berekend.

$$z\text{-score} = \frac{x_i - \text{ref. waarde}}{s}$$

waarbij x_i de meetwaarde is van laboratorium i
 ref. waarde: referentiewaarde : zie tabel
 s: standaarddeviatie berekend t.o.v. de ref. waarde

Bij een z-score > 1,96 werd (puur informatief) een * geplaatst. De laatste kolom geeft aan of het labo al dan niet een uitschieter behaalde.

In deel 2 zijn telkens de referentiewaarden, de resultaten van het laboratorium en de procentuele afwijkingen t.o.v. de referentiewaarden opgenomen. Vervolgens worden de gemiddelden, de standaarddeviaties, de relatieve standaarddeviaties (RSD%) en de z-scores weergegeven.

Deel 3 geeft een overzicht per parameter en per stap van alle resultaten van de labo's die aan de betreffende stap hebben deelgenomen.

3.2 Ringtesten Labs2009-2 en Labs2009-3

In deel 4 worden de resultaten van elk labo vergeleken met de referentiewaarden en worden de afwijkingen van alle labo's en voor elke parameter in grafiekvorm tov de gemiddelde afwijking weergegeven.

De datasets werden eerst onderworpen aan een uitschiertest. Als uitschiertest wordt de Grubbstest gebruikt (90 % confidentie, 2 zijdige toetsing). De uitschieters worden vetgedrukt weergegeven. De gemiddelde waarde van de afwijkingen wordt berekend na verwerping van de uitschieters.

Om een schatting te maken van de **uitgebreide meetonzekerheid** werd een dekkingsfactor van 2 toegepast op de standaardafwijking tegenover de referentiewaarde s_D volgens onderstaande vergelijking en na verwerping van de uitschieters

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n z_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n z_i \right)^2 \right]} \quad [1]$$

met

- s_D de standaarddeviatie van de meetwaarden x_i t.o.v. de referentiewaarden y_i
- $z_i = (x_i - y_i)/y_i$ is het relatieve verschil tussen de koppels meetwaarden
- n is het aantal vergelijkende metingen

Naast een berekening van de totale meetonzekerheid werd eveneens voor elke parameter nagegaan of er een **significante systematische fout** optreedt. Als criterium werd hiervoor beroep gedaan op het resultaat van de vergelijking tussen de

waarden van $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}}$ [2] en $\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$ [3]. Wanneer $\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$ in absolute waarde

groter of gelijk is aan $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}}$ mag besloten worden dat er een significante systematische fout aanwezig is.

4 BESPREKING VAN DE RESULTATEN

4.1 Vluchtige organische componenten

Tabel 5 geeft een overzicht van welke labo's voor welke componenten een systematische fout vertonen van meer dan 20 %.

Tabel 5: Componenten waarvoor SF% > 20%

Polluent	Labo														
	2	3	6	7	8	10	13	14	16	17	18	21	23	26	27
1,2-dichloorethaan														x	
2-butanon				x				x						x	
2-methylcyclohexanon											x			x	
benzeen														x	
trichloormethaan			x												
cumeen				x		x		x						x	
ethylbenzeen															
methylacrylaat	x						x				x			x	
vinylacetaat													x	x	
p-xyleen															

Elk erkend labo dat 1 of meer stappen vertoont met een afwijking van meer dan 20% moet een actieplan opstellen. De laboratoria 2, 6, 7, 10, 13, 14, 18, 23 en 26 voldoen niet aan het gestelde criterium voor 1 of meer componenten. Van de labo's 2, 7, 13, 14, 18 en 23 wordt verwacht dat ze een actieplan opstellen.

Labo 7 rapporteerde een waarde voor aceton in plaats van de component 2-butanon. Labo 16 rapporteerde twee extra componenten (methylacetaat en aceton), labo 18 rapporteerde aceton in de plaats van methylacrylaat. Labo 26 rapporteerde aceton als extra component.

4.2 Fysische parameters

4.2.1 Fysische parameters volume, temperatuur, snelheid en waterdampgehalte

Aan de erkende en kandidaat erkende labo's wordt gevraagd een actieplan met corrigerende maatregelen op te stellen indien afwijkingen werden gerapporteerd die hoger zijn dan deze hieronder vermeld.

- Voor volume een afwijking van 8%
- Voor temperatuur een absolute afwijking van 2°C
- Voor snelheid een afwijking van 12,5%-0,53%*v
- Voor water een afwijking van 15%

Om een schatting te maken van de **uitgebreide meetonzekerheid** werd een dekkingsfactor van 2 toegepast op de standaardafwijking tegenover de referentiewaarde s_D volgens onderstaande vergelijking en na verwerping van de uitschieters

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n z_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n z_i \right)^2 \right]} \quad [1]$$

met

- s_D de standaarddeviatie van de meetwaarden x_i t.o.v. de referentiewaarden y_i
- $z_i = (x_i - y_i)/y_i$ is het relatieve verschil tussen de koppels meetwaarden
- n is het aantal vergelijkende metingen

Naast een berekening van de totale meetonzekerheid werd eveneens voor elke parameter nagegaan of er een **significante systematische fout** optreedt. Als criterium werd hiervoor beroep gedaan op het resultaat van de vergelijking tussen de

waarden van $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}}$ [2] en $\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$ [3]. Wanneer $\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$ in absolute waarde

groter of gelijk is aan $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}}$ mag besloten worden dat er een significante systematische fout aanwezig is.

4.2.2 Volumebepaling

Het aantal deelnemers bedraagt 23.

De aangezogen volumes bij de bepaling van deze parameter waren gelegen tussen 54,1 Nldr en 103,1 Nldr. Het aantal uitschieters berekend met behulp van de Grubbstest bedraagt 1 (labo 5). De gemiddelde relatieve afwijking met of zonder de uitschieters bedraagt respectievelijk 1,29 en 0,84%

De resultaten kunnen samengevat worden als volgt:

- 22 labo's vertoonden afwijkingen van minder dan 10%,
- 20 deelnemers hadden afwijkingen van minder dan 5%,
- voor 16 deelnemers was de afwijking kleiner dan 2%,

Er is 1 erkend (labo 5) of kandidaat erkend labo's dat een relatieve afwijking rapporteert van meer dan **8 %**. Er worden voor de volumebepaling dus 1 actieplan opgevraagd.

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden zonder de uitschieters wordt de **totale meetonzekerheid** berekend. Deze bedraagt **4,97 % relatief** op een gemiddelde referentiewaarde van 86,89 Nldr of 4,32 Nldr.

Uit de waarden voor $\bar{z} = 0,0084$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0106$ kan besloten worden dat er voor de totale groep van de labo's **geen significante systematische fout** optreedt bij de volumemetingen.

4.2.3 Temperatuur

Het aantal deelnemers bedraagt 24.

Bij de temperatuurmeting varieerden de aangeboden waarden van 121,2°C tot 126,9°C.

Er zijn geen uitschieters. De gemiddelde absolute afwijking bedraagt -0,03°C absoluut.

De resultaten kunnen samengevat worden als volgt:

- 22 labo's vertoonden afwijkingen van minder dan 2°C
- 9 deelnemers hadden afwijkingen van minder dan 0,5°C,
- voor 4 deelnemers was de afwijking kleiner of gelijk aan 0,2°C,
- 9 deelnemers hebben een afwijking van meer dan 1°C,

Aan de erkende en kandidaat erkende labo's die een afwijking vertonen van meer dan **2°C absoluut**, wordt gevraagd een corrigerend actieplan op te stellen. Het betreft hier het labo 3.

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden zonder de uitschieters werd de **totale meetonzekerheid** berekend. Deze bedraagt **2,25°C absoluut** op een gemiddelde referentiewaarde van 124,3 °C of 1,81 % relatief.

Om na te gaan of er een significante systematische fout optrad werd een vergelijking gemaakt tussen de absolute waarden van vergelijking [2] en [3]. Deze berekeningen

leidt tot $\bar{z} = 0,0304$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,4584$ mag besloten worden dat er **geen**

significante systematische fout optreedt bij de temperatuurbepaling.

4.2.4 Snelheidsmetingen

Er worden twee snelheden aangeboden waarvan één op laag niveau en één op hoog niveau. De deelnemers kunnen deelnemen met zowel standaard pitotbuizen of met S-pitotbuizen.

Het aantal deelnemers dat deelneemt met een standaard of L-pitot bedraagt 18. De aangeboden snelheden op laag niveau liggen tussen 6,21 en 6,42 m/s. De gemiddelde referentiesnelheid ligt op 6,29 m/s. Op hoog niveau liggen de snelheden tussen 16,29 en 16,96 m/s. De gemiddelde referentiesnelheid bedraagt 16,63 m/s.

Het aantal deelnemers dat deelneemt met een S-pitot bedraagt 20. Vijf deelnemers hiervan (labo's 6, 12, 14, 16 en 27) nemen deel met 2 verschillende exemplaren. De aangeboden snelheden op laag niveau liggen tussen 6,21 en 6,87 m/s. De gemiddelde referentiesnelheid ligt op 6,33 m/s. Op hoog niveau liggen de snelheden tussen 16,49 en 18,19 m/s. De gemiddelde referentiesnelheid bedraagt 16,82 m/s.

Samengevat kan besloten worden dat:

A. Voor de standaard of L-pitotbuizen lage snelheid

- 2 labo's een waarde die meer dan 10 % afweek rapporteerde, nl. labo's 5 en 14
- 12 van de 18 laboratoria een afwijking hadden van minder dan 5%
- 10 deelnemers 3 % of minder van de aangeboden snelheid afweken
- de gemiddelde afwijking met uitschieters 0,09% bedraagt, zonder uitschieters 2,39%
- er twee uitschieters zijn (labo's 5 en 14)

Aan de erkende en kandidaat erkende labo's die een relatieve afwijking vertonen van meer dan $(12,5-0,53 \cdot V_{ref})$, wordt gevraagd een corrigerend actieplan op te stellen. Het betreft hier labo's (5 en 14).

De **totale meetonzekerheid**, uitgedrukt als $2s_D$, bedraagt 0,35 m/s of 5,6 % van de gemiddelde referentiewaarde.

Voor de snelheidsmeting laag met een standaardpitotbuis werd **een significante systematische fout** vastgesteld vermits de absolute waarde van $\bar{z} = 0,0239$ groter is

dan $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0139$.

B. Voor de S-pitotbuizen lage snelheid

- 3 labo's (labo's 9, 10 en 14) een waarde rapporteerden die meer dan 10 % afweek
- 14 van de 20 laboratoria een afwijking hadden van minder dan 5%
- 11 deelnemers 3 % of minder van de aangeboden snelheid afweken
- de gemiddelde afwijking met uitschieters 3,61 % bedraagt, zonder uitschieters 1,20%
- er 3 uitschieters zijn (labo 9, 10 en 14)

Aan de erkende en kandidaat erkende labo's die een relatieve afwijking vertonen van meer dan (**12,5-0,53*V_{ref}**), wordt gevraagd een corrigerend actieplan op te stellen. Het betreft hier labo 14.

De **totale meetonzekerheid** uitgedrukt als $2s_D$ bedraagt 0,45 m/s of 7,1 % van de gemiddelde referentiewaarde.

Bij de snelheidsmeting laag met een s-pitotbuis werd **geen significante systematische fout** geconstateerd omdat de absolute waarde van $\bar{z} = 0,0120$ kleiner

is dan $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0152$.

C. Voor de standaard of L-pitotbuizen hoge snelheid

- alle labo's waarden rapporteerden die minder dan 10 % afweken,
- 17 van de 18 laboratoria een afwijking hadden van minder dan 5%
- 11 deelnemers 3 % of minder van de aangeboden snelheid afweken
- de gemiddelde afwijking 1,98 % bedraagt
- er zijn geen uitschieters

Aan de erkende en kandidaat erkende labo's die een relatieve afwijking vertonen van meer dan (**12,5-0,53*V_{ref}**), wordt gevraagd een corrigerend actieplan op te stellen. Het betreft hier labo's 2, 5, 13 en 14 .

De **totale meetonzekerheid**, uitgedrukt als $2s_D$, bedraagt 0,85 m/s of 5,1 % van de gemiddelde referentiewaarde.

Voor de snelheidsmeting hoog met een standaardpitotbuis werd **een significante systematische fout** vastgesteld vermits de absolute waarde van $\bar{z} = 0,0198$ hoger is

dan $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0121$.

D. Voor de S-pitotbuizen hoge snelheid

- één labo een waarde rapporteerde die meer dan 10 % afweek
- 17 van de 20 laboratoria een afwijking hadden van minder dan 5%
- 15 deelnemers 3 % of minder van de aangeboden snelheid afweken
- de gemiddelde afwijking 1,11 % bedraagt
- er geen uitschieters zijn

Aan de erkende en kandidaat erkende labo's die een relatieve afwijking vertonen van meer dan (**12,5-0,53*V_{ref}**), wordt gevraagd een corrigerend actieplan op te stellen. Het betreft hier labo 7, 14, 25 en 27.

De **totale meetonzekerheid** uitgedrukt als $2s_D$ bedraagt 1,24 m/s of 7,36 % van de gemiddelde referentiewaarde.

Bij de snelheidsmeting hoog met een s-pitotbuis werd **geen significante systematische fout** geconstateerd omdat de absolute waarde van $\bar{z} = 0,0111$ kleiner is dan $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0147$

4.2.5 Waterbepaling

Voor de waterbepaling werd er een waterconcentratie 67,9 g/Nm³dr aangeboden. Het aantal deelnemers bedraagt 24. Er zijn 4 uitschieters (labo's 4, 5, 6 en 23). De gemiddelde relatieve afwijking met uitschieters bedraagt -2,96 %, zonder uitschieters -2,07 %.

De resultaten kunnen samengevat worden als volgt:

- 4 labo's vertoonden afwijkingen van meer dan 10%,
- 18 deelnemers hadden afwijkingen van minder dan 5%,
- voor 8 deelnemers was de afwijking kleiner dan 2%,

Aan de erkende en kandidaat erkende labo's die een relatieve afwijking vertonen van meer dan **15 %**, wordt gevraagd een corrigerend actieplan op te stellen. Het betreft hier het labo 5.

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden wordt de **totale meetonzekerheid** uitgedrukt als $2s_D$ berekend. Deze bedraagt 4,88% relatief op een referentiewaarde van 67,9 g/Nm³dr of 3,31 g/Nm³dr.

Uit de waarden voor de absolute waarde voor $\bar{z} = 0,0207$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0109$ kan besloten worden dat er voor de totale groep van de labo's **een significante systematische fout** optreedt bij de waterbepaling.

4.3 Stof

Voor de ringtest LABS2009-3 "Stofweging" namen in het totaal 16 erkende en kandidaat erkende labo's deel. Het aantal niet erkende labo's bedraagt 7.

Als drempel voor het opstellen van een actieplan wordt voor de belading van stoffilters een relatieve afwijking van 15 % voor de lage stofgehalten en 10% voor de hoge gehalten ten opzichte van de referentiewaarde genomen.

Om een schatting te maken van de **uitgebreide meetonzekerheid** werd een dekkingsfactor van 2 toegepast op de standaardafwijking tegenover de referentiewaarde s_D volgens onderstaande vergelijking en na verwerping van de uitschieters

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n z_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n z_i \right)^2 \right]} \quad [1]$$

met

- s_D de standaarddeviatie van de meetwaarden x_i t.o.v. de referentiewaarden y_i
- $z_i = (x_i - y_i)/y_i$ is het relatieve verschil tussen de koppels meetwaarden
- n is het aantal vergelijkende metingen

Naast een berekening van de totale meetonzekerheid werd eveneens voor elke parameter nagegaan of er een **significante systematische fout** optreedt. Als criterium werd hiervoor beroep gedaan op het resultaat van de vergelijking tussen de

waarden van $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}}$ [2] en $\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$ [3]. Wanneer $\bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$ in absolute waarde

groter of gelijk is aan $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}}$ mag besloten worden dat er een significante systematische fout aanwezig is.

4.3.1 Lage stofconcentraties

4.3.1.1 KCl laag

Voor de belading van stoffilters met KCl (lage concentratie) werd er één resultaat gerapporteerd met een afwijking van meer dan 15 % tov de referentiewaarde. Labo 12 rapporteerde hier een waarde < 0,5 mg.

20 labo's (21 resultaten, want 1 labo met een dubbele filterset voor de lage gehalten) rapporteerden een afwijking lager dan 5%. De gemiddelde relatieve afwijking bedraagt 0,31% zonder uitschieter en -0,01 % met uitschieter.

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden wordt de **totale meetonzekerheid** berekend. Deze bedraagt 3,59 % relatief op een gemiddelde referentiewaarde van 9,18 mg of 0,33 mg.

Uit de waarden voor de absolute waarde voor $\bar{z} = 0,0031$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0078$ kan besloten worden dat er voor de totale groep van de labo's **geen significante systematische fout** optreedt.

4.3.1.2 KNO₃ laag

Voor de belading van stoffilters met KNO₃ (lage concentratie) werden er geen resultaten gerapporteerd met een afwijking van meer dan 15 % tov de referentiewaarde.

Eén waarde werd door de Grubbstest berekend als uitschieter (Labo 24). 21 labo's (22 resultaten, want 1 labo met een dubbele filterset voor de lage gehalten) rapporteerden

een waarde met een afwijking lager dan 5%. De gemiddelde relatieve afwijking bedraagt 0,79 % zonder uitschieters en 0,50 % met uitschieters.

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden wordt de **totale meetonzekerheid** berekend. Deze bedraagt 3,70 % relatief op een gemiddelde referentiewaarde van 10,81 mg of 0,40 mg.

Uit de waarden voor de absolute waarde voor $\bar{z} = 0,00792$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,00789$ kan besloten worden dat er voor de totale groep van de labo's **een significante systematische fout** optreedt.

4.3.1.3 (NH₄)₂SO₄ laag

Voor de belading van stoffilters met (NH₄)₂SO₄ (lage concentratie) werd er geen resultaat gerapporteerd met een afwijking van meer dan 15 % tov de referentiewaarde. Er zijn geen uitschieters.

12 labo's (13 resultaten, want 1 labo met een dubbele filterset voor de lage gehalten) rapporteerden een waarde met een afwijking lager dan 5%. De gemiddelde relatieve afwijking bedraagt -4,75 %.

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden wordt de **totale meetonzekerheid** berekend. Deze bedraagt 6,92 % relatief op een gemiddelde referentiewaarde van 12,41 mg of 0,86 mg.

Uit de waarden voor de absolute waarde voor $\bar{z} = 0,0475$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0144$ kan besloten worden dat er voor de totale groep van de labo's **een significante systematische fout** optreedt.

4.3.2 Hoge stofconcentraties

4.3.2.1 KCl hoog

Voor de belading van stoffilters met KCl (hoge concentratie) zijn er twee labo's met een afwijking van meer dan 10 % tov de referentiewaarde (labo's 7 en 25). Aan labo's 7 en 25 wordt gevraagd om een corrigerend actieplan op te stellen. 20 labo's (24 resultaten, want 4 labo's met een dubbele filterset voor de hoge gehalten) rapporteerden een waarde met een afwijking lager dan 5%. Er is één uitschieter. De gemiddelde relatieve afwijking bedraagt 0,08 % met uitschieters en -0,41 % zonder uitschieters.

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden wordt de **totale meetonzekerheid** berekend. Deze bedraagt 6,05 % relatief op een gemiddelde referentiewaarde van 46,46 mg of 2,81 mg.

Uit de waarden voor de absolute waarde voor $\bar{z} = 0,0041$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0119$ kan besloten worden dat er voor de totale groep van de labo's **geen significante systematische fout** optreedt.

4.3.2.2 KNO₃ hoog

Voor de belading van stoffilters met KNO₃ (hoge concentratie) is er 1 labo met een afwijking van meer dan 10 % tov de referentiewaarde (labo 2). Aan dit labo wordt gevraagd een corrigerend actieplan op te stellen. Er zijn vijf andere uitschieters, met name labo's 1, 7, 17, 22 en 23.

20 labo's (23 resultaten, aangezien 3 labo's met een dubbele filterset voor de hoge gehalten) rapporteerden een waarde met een afwijking lager dan 5% . De gemiddelde relatieve afwijking bedraagt -0,63 % zonder uitschieters en -1,28 % met uitschieters .

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden wordt de **totale meetonzekerheid** berekend. Deze bedraagt 1,27% relatief op een gemiddelde referentiewaarde van 70,58 mg of 0,89 mg.

Uit de waarden voor de absolute waarde voor $\bar{z} = 0,0063$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0028$ kan besloten worden dat er voor de totale groep van de labo's **een significante systematische fout** optreedt.

4.3.2.3 (NH₄)₂SO₄ hoog

Voor de belading van stoffilters met (NH₄)₂SO₄ (hoge concentratie) is er geen labo met een afwijking van meer dan 10 % tov de referentiewaarde. Er is 1 uitschieter (labo 7). 16 labo's (19 resultaten, aangezien drie labo's met een dubbele filterset voor de hoge gehalten) rapporteerden een waarde met een afwijking lager dan 5% . De gemiddelde relatieve afwijking met uitschieters bedraagt -3,13 %, en -3,57 % zonder uitschieters.

Op basis van vergelijking [1] en de bekomen meetwaarden wordt de **totale meetonzekerheid** berekend. Deze bedraagt 5,38% relatief op een gemiddelde referentiewaarde van 95,49 mg of 5,13 mg.

Uit de waarden voor de absolute waarde voor $\bar{z} = 0,0357$ en $2 \frac{s_D}{\sqrt{n}} = 0,0105$ kan besloten worden dat er voor de totale groep van de labo's **een significante systematische fout** optreedt.

4.3.3 Blanco's

Bij elke set filters werd 1 filter met UPW beladen en bleef 1 filter onaangeroerd. Deze beide filters fungeren als blanco's. Erkende of kandidaat erkende labo's die voor deze blanco's een waarde > 1 mg rapporteerden dienen hiervoor een actieplan op te stellen.

Van alle deelnemende labo's is er labo (labo 7) dat hogere waarden rapporteerde voor deze blanco's:

- ✓ labo 7 rapporteerde een afwijking van 5,4 mg voor de met UPW beladen filter en een afwijking van 3,1 mg voor de onaangeroerde filter in de reeks van de hoge stofconcentraties.

Labo 7 dient hiervoor een actieplan op te stellen.

4.3.4 Besluit stofbelading

De overall gemiddelde afwijking voor de lage stofbeladingen bedraagt -1,44 %; voor de hoge stofbeladingen bedraagt dit -1,44 %.

Omwille van het overschrijden van de grens van respectievelijk 15 % (lage concentraties) en 10% (hoge concentraties) afwijking ten opzichte van de aanmaakwaarde wordt van de labo's 2, 7 en 25 verwacht dat zij een actieplan opstellen.

4.4 Totaal koolwaterstoffen

Twintig labo's hebben deelgenomen aan de ringtest bepaling van totaal koolwaterstoffen in emissies. In totaal werden dertien stappen aangeboden van telkens 10 minuten.

Elk erkend of kandidaat erkend labo dat één of meerdere resultaten heeft met een afwijking van meer dan 15 % t.o.v. de referentiewaarde voor de stappen 1, 2, 3 en 15 dient een actieplan op te stellen. Van het labo 2 wordt verwacht dat het een actieplan opstelt.

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:

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

Praktisch moet elk labo dat per component voor twee of meer stappen meer dan 0,1 afwijkt van de uiterste waarden van hoger vermelde bereiken een actieplan opstellen. Labo's 4, 22 en 24 voldoen niet aan het aceton criterium. Labo 24 voldoet niet aan het toluen criterium. Labo's 4 en 22 dienen hiervoor een actieplan op te stellen.

4.5 Anorganische rookgassen

Drieëntwintig laboratoria hebben deelgenomen aan de ringtest anorganische rookgassen.

Tijdens de ringtest werden er negen referentierookgassen ter bemonstering aangeboden. Alle negen deze mengsels bevatten componenten met constante concentraties. Van deze negen waren er zes 'kalibratiestappen' met één component in droge N₂ of lucht (< 0,8 vol% vocht absoluut); 1 kalibratiestap (SO₂) bevatte een bevochtigd dragergas en drie stappen bevatte meerdere componenten waarvan één stap meerdere componenten bevatte in een bevochtigd dragergas (vochtgehalte 4,8 vol% absoluut).

Met betrekking tot de nauwkeurigheid van de uitgevoerde rookgasmetingen zijn volgende zaken vastgesteld :

1. CO
 - In mengstap 5 rapporteren 2 labo's (labo's 5 en 9) een afwijking van meer dan 10%.
 - In mengstappen 6 en 7 zijn er geen afwijking groter dan 20%.
 - In de kalibratiestap is er één labo (labo 5) met een afwijking van meer dan 10%.
2. SO₂
 - in de droge kalibratiestap hebben 9 labo's (labo's 2, 4, 5, 9, 12, 13, 16, 23 en 25) afwijkingen groter dan 10%;
 - in de (vochtige) kalibratiestap hebben 2 deelnemers (labo 12 en 19) afwijkingen groter dan 20 %;
 - in stap 5 (mengstap vochtig) zijn 2 labo's (labo 1 en 2) met afwijkingen groter dan 20 %;
 - in stap 6 (mengstap droog) is er geen afwijking groter dan 20 %, in mengstap 7 zijn er 5 labo's met afwijkingen groter dan 20 % (labo's 5, 12, 13, 21 en 25);
3. NO_x
 - in de NO-kalibratiestap (stap 8) zijn er 2 labo's met meer dan 10 % afwijking;
 - in de NO₂-kalibratiestap (stap 1) hebben 5 labo's afwijkingen groter dan 20 %;
 - in alle andere NO_x-stappen liggen de afwijkingen onder 20 %
4. O₂
 - er is geen kalibratiestap aangeboden;
 - 5 labo's meten in stap 2 meer dan 0,3 vol% verschil ten opzichte van de referentiewaarde.
 - Eén labo meet in stap 4 meer dan 0,3 vol% verschil ten opzichte van de referentiewaarde.
5. CO₂

- alle labo's meten voor de kalibratiestap binnen 10 % afwijking en voor de mengstappen binnen 20 % afwijking.

De erkende en kandidaat erkende labo's die een relatieve afwijking rapporteerden van 10 % of meer (0,3 vol % absoluut voor O₂) voor de stappen 2, 3, 8 en 9 of 20 % of meer (0,3 vol% voor O₂) voor de overige stappen dienen een actieplan op te stellen. Labo's 1, 2, 4, 5, 9, 12, 13, 16, 19, 21, 23 en 25 voldoen niet aan deze criteria. Labo's 1, 2, 4, 5, 13, 16, 21, 23 en 25 dienen hiervoor een actieplan op te stellen.

Criteria in Vlarem eisen dat voor bepaalde installaties concentraties tussen 0,1 en 3 maal de emissiegrenswaarde gemeten kunnen worden. Labo's 2 en 4 rapporteerden waarden "<" voor de concentratie SO₂ in stap 7. Deze rapporteringsgrens voldoet niet en de labo's dienen aan te geven hoe de bepaling voor betreffend installaties gebeurt.

4.6 Gasvormig waterstofchloride

Twintig laboratoria hebben deelgenomen aan de ringtest gasvormig waterstofchloride. Bij de ringtest werden drie stalen als halfuurgemiddelde aangeboden. De concentraties van deze stalen bevinden zich in de range 1-300 mg/Nm³.

In onderstaande tabel 6 worden de referentiewaarden weergegeven.

Tabel 6: Referentieconcentraties van de verschillende stappen, uitgedrukt in mg/Nm³, bij 0°C en 1013 mbar, droog gas.

	Concentratie
Stap 1	31,47 mg/Nm ³
Stap 2	1,21 mg/Nm ³
Stap 3	282,0 mg/Nm ³

4.6.1 Bespreking

Voor de erkende of kandidaat erkende labo's wordt als drempel voor het opstellen van een actieplan voor de bemonstering en analyse van gasvormig HCl voor alle stappen een afwijking van 20 % ten opzichte van de referentiewaarde genomen.

4.6.2 Stap 1

In stap 1 werd een referentiewaarde van 31,47 mg Nm³ HCl aangeboden. Eén labo (labo 11) rapporteerde een afwijking van meer dan 20%.

4.6.3 Stap 2

In stap 2 werd een referentiewaarde van 1,21mg/Nm³ HCl aangeboden. Negentien labo's rapporteren voor deze stap een concentratie die minder dan 20 % verschilt ten

opzichte van de referentiewaarde. 1 labo (labo 24) wijkt meer dan 20 % af van de referentiewaarde. Labo 19 rapporteerde de waarde "< 3".

4.6.4 Stap 3

In stap 3 werd een referentiewaarde van 282,0 mg/Nm³ HCl aangeboden. Negentien labo's geven voor deze stap een concentratie die minder dan 20 % verschilt ten opzichte van de referentiewaarde; 1 labo (labo 13) wijkt meer dan 20 % af van de referentiewaarde.

4.6.5 Besluit HCl

Over de resultaten van de ringtest kunnen volgende besluiten getrokken worden:

- op de in totaal 60 resultaten waarvoor er een criterium werd gegeven (3 stappen, 20 labo's per stap) zijn er 56 die 20 % of minder afwijken ten opzichte van de referentiewaarde (één '< - waarde');
- 51 van de 56 resultaten wijken 10 % of minder af van de referentiewaarde;
- er zijn 17 labo's waarvan de resultaten voor de 3 stappen 20 % of minder verschillen van de referentiewaarde;
- de afwijkingen van de gemiddelde waarden (zonder uitschieters) t.o.v. de referentiewaarden bedragen respectievelijk -4,4 % , -2,50 en -2,55 % voor de stappen 1, 2 en 3
- van volgende erkende labo's wordt verwacht dat zij een actieplan opstellen, omdat zij voor één of meerdere stappen een afwijking van meer dan 20 % t.o.v. de referentiewaarde vertonen: labo 13

DEEL 2: RESULTATEN PER LABO VOOR DE RINGTESTEN LABS2009-1, LABS2009-4, LABS2009-5 EN LABS2009-6

zie bijgevoegde file 'LABS2009-1Deel2.xls'
zie bijgevoegde file 'LABS2009-4Deel2.xls'
zie bijgevoegde file 'LABS2009-5Deel2.xls'
zie bijgevoegde file 'LABS2009-6Deel2.xls'

DEEL 3: RESULTATEN PER PARAMETER VOOR DE RINGTESTEN LABS2009-1, LABS2009-4, LABS2009-5 EN LABS2009-6

zie bijgevoegde file 'LABS2009-1Deel3.xls'
zie bijgevoegde file 'LABS2009-4Deel3.xls'
zie bijgevoegde file 'LABS2009-5Deel3.xls'
zie bijgevoegde file 'LABS2009-6Deel3.xls'

DEEL 4: RESULTATEN PER LABO EN PER PARAMETER VOOR LABS2009-2 EN LABS2009-3

zie bijgevoegde file 'LABS2009-2,3Deel4.xls'

DEEL 5: METHODES PER LABO

zie bijgevoegde file 'LABS2009Deel5.xls'

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): 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

BIJLAGE

Bijlage 1: Uitnodiging

datum
6.03.2009

Ringtesten LABS 2009

Geachte heer, mevrouw

Hierbij nodigen we uw laboratorium uit om deel te nemen aan de derdelijns kwaliteitscontrole Lucht die door VITO wordt georganiseerd in het kader van uw erkenning Lucht. Zoals bekend heeft VITO, die door de Vlaamse Overheid werd aangeduid als referentielaboratorium, o.m. de taak om te waken over de kwaliteit van de in Vlaanderen uitgevoerde bemonsteringen en analyses.

Voor dit jaar voorzien we de organisatie van de ringtesten op **woensdag 22 april en donderdag 23 april 2009**. Volgend programma staat op de agenda:

woensdag 22 april	<ul style="list-style-type: none">• bepaling van gasvormig HCl (LABS 2009-6)• identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten in emissies (LABS 2009-1)• bepaling van de fysische parameters in emissies (LABS 2009-2)• stofweging (LABS 2009-3)
donderdag 23 april	<ul style="list-style-type: none">• bepaling van de fysische parameters in emissies (LABS 2009-2)• stofweging (LABS 2009-3)• continue meting van vluchtige organische stoffen op emissieniveau met totaal koolwaterstofmonitoren (LABS 2009-4)• bemonstering en analyse van de anorganische parameters in rookgassen (LABS 2009-5)

De ringtest voor de bepaling van fysische parameters wordt gespreid over 2 opeenvolgende dagen. Nochtans wordt er gevraagd aan de labo's die niet deelnemen aan LABS 2009-1 en LABS 2009-6 om LABS 2009-2 af te werken op donderdag 23 april. Aan de labo's die deelnemen aan LABS 2009-1 en/of LABS 2009-6 wordt gevraagd om bij voorkeur de testen van LABS 2009-2 uit te voeren op woensdag 22 april.

In bijlage vindt u de praktische informatie over de verschillende ringtesten.

Mogen we er u op wijzen dat wanneer het onderwerp van een georganiseerde oefening deel uitmaakt van uw lopende erkenning, het verplicht is aan deze oefening deel te nemen. Gelieve voor **27 maart 2009** een bevestiging van deelname via e-mail reply te bezorgen op bart.baeyens@vito.be, met vermelding van de ringtesten waaraan u wil deelnemen. **Deze vermelding dient te gebeuren op het bijgevoegde inschrijvingsformulier dat u in bijlage van uw e-mail reply dient mee te sturen.**

Hopende op Uw actieve medewerking, verblijven wij,

Hoogachtend,
Voor VITO – Milieumetingen

Hieronder vindt u welke ringtesten in welk gebouw op VITO gebeuren.

gebouw Prodem (PRD)	<ul style="list-style-type: none"> • identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten in emissies (LABS 2009-1) • continue meting van vluchtige organische stoffen op emissieniveau met totaal koolwaterstofmonitoren (LABS 2009-4) • bemonstering en analyse van de anorganische parameters in rookgassen (LABS 2009-5)
gebouw Luchtanalyse n (LAN)	<ul style="list-style-type: none"> • bepaling van de fysische parameters in emissies (LABS 2009-2) • stofweging (LABS 2009-3) • bepaling van gasvormig HCl (LABS 2009-6)

Een routeplan naar Vito kan u op de website (<http://www.vito.be/>) vinden.

De invulbladen voor zowel de resultaten als de gebruikte meetmethodes kan u in de bijgevoegde Excel-formulieren terugvinden.

Belangrijke opmerking ivm het invullen van het resultatenformulier:

Zoals vorige jaren wordt gevraagd om voor de ringtesten LABS 2009-2, LABS 2009-4 en LABS 2009-5 de resultaten op de dag van de ringtest af te geven. Hiervoor zullen de gebouwen LAN en Prodem de nodige "post"bussen voorzien worden waar u de resultaten kan deponeren. Nochtans wordt ook gevraagd deze resultaten eveneens, ook indien er geen wijzigingen zijn, elektronisch door te sturen samen met de resultaten van de overige ringtesten (ringtesten LABS 2009-1, LABS 2009-3 en LABS 2009-6) en dit op het email adres bart.baeyens@vito.be. De maximale termijn voor het elektronisch doorsturen bedraagt 1 maand.

LABS 2009-1

Tijdens de ringtest **identificatie en kwantitatieve bepaling van organische componenten in emissies** (woensdag 22 april van 14u00-14u30) wordt een afgas aangeboden met organische componenten op emissieniveau in een glazen distributieleiding die voorzien is van de nodige staalnamepunten. De verbinding 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).

Uit onderstaande lijst van componenten uit parameterpakket 12 wordt er een selectie gemaakt van een aantal componenten die dienen geïdentificeerd en gekwantificeerd te worden.

De concentraties van de componenten zijn constant. In het aangeboden afgas komt geen vocht voor. Een component wordt beschouwd als zijnde aanwezig indien de concentratie groter is dan 0,1 maal de algemene emissiegrenswaarde (cfr. bijlage 4.4.2. van Vlarem titel II).

De bemonsteringsperiode is beperkt tot 30 minuten, waarbij ieder labo verplicht is om gedurende heel deze periode te bemonsteren. Bij de uitnodiging vindt u ook een invulformulier waarbij dient aangegeven te worden op welk adsorbens er wordt bemonsterd en met welk solvent gedesorbeerd wordt. Gelieve dit reeds in te vullen op het excell- invulformulier en bij de bevestiging voor deze ringtest via e-mail reply bij te voegen. Bedoeling is uiteraard om dezelfde methodes te gebruiken dan tijdens veldmetingen, hierop zal verder toegezien worden tijdens audits. Voor **elke methode** mogen er **maximaal 2** stalen bemonsterd worden, dus voor drie methodes mogen er 6 stalen genomen worden, allemaal simultaan in die periode van 30 minuten.

De resultaten dienen ons uiterlijk 1 maand na de ringtest te bereiken.
Voor bijkomende inlichtingen kan u contact opnemen met Frederick Maes (tel. 014/336961).

Componenten uit basis parameterpakket 12

1. aromatische koolwaterstoffen
benzeen
isopropenylbenzeen (alfa-methylstyreen)
isopropylbenzeen (cumeen)
styreen
tolueen
trimethylbenzeen (som van 1,2,3-tmb; 1,2,4-tmb en 1,3,5-tmb)
xyleen (som van o-xyleen, m-xyleen en p-xyleen)
chloorbenzeen
ethylbenzeen
2. alifatische halogeenkoolwaterstoffen
tetrachloorethyleen
1,1,2-trichloorethaan
1,1,1-trichloorethaan
tetrachloormethaan
1,2-dibroomethaan
trichloorethyleen
trichloormethaan
1,2-dichloorethaan
dichloormethaan
2-chloorpropan
1,1-dichlooretheen
3. esters
methylacetaat
vinylacetaat
butylacetaat (som van iso-butylacetaat, n-butylacetaat en t-butylacetaat)
ethylacetaat
methylacrylaat
ethylacrylaat
4. ketonen
cyclohexanon
2,6-dimethylheptaan-4-on
methylcyclohexanon
aceton
2-butanon
4-methyl-2-pentanon

LABS 2009-2

De ringtest voor de parameters **temperatuur, druk, volume en watergehalte** zal doorgaan zowel op 22 als op 23 april 2009 van 8.00 tot 18.00 uur. Van de erkende laboratoria wordt verwacht dat zij de volgende metingen uitvoeren:

- Bepaling van een rookgastemperatuur gelegen in de range van 50 tot 200°C. Voor deze bepaling wordt een periode van 10 minuten voorzien. Speciale voorzieningen inzake aansluiting van de meetapparatuur zijn niet van

toepassing. De temperatuursensor mag op een pitotbuis gemonteerd zijn. Combinaties op stofsonde met in-stack filterhuis zijn niet mogelijk tenzij het filterhuis verwijderd wordt.

- Twee snelheidsmetingen met gassnelheden in de orde van grootte van 4 m/s tot 20 m/s. Hierbij dient rekening gehouden te worden met een doorsnede van de meetopening van ± 4 cm. De duur van de meting wordt geschat op tweemaal 10 minuten. Labo's die over meerdere meetwagens beschikken moeten met evenveel pitotsondes deelnemen. Labo's die zowel standaard- als s-pitotbuizen gebruiken, moeten van allebei een exemplaar meebrengen. Het totaal aantal pitot-buizen wordt beperkt tot 3.
- Bepaling van een volume in de orde van grootte van 100 l. Hiervoor moet door de deelnemers de mogelijkheid voorzien worden om de meetapparatuur te koppelen aan een slangenpilaar met een uitwendige diameter van 6 mm (bv siliconendarm met een inwendige diameter van 6 mm). Voor deze proef wordt een

totaalduur	van	
20 minuten per deelnemer		voorzien.
- Eén waterbepaling waarbij gedurende 1 uur een constant watergehalte gegenereerd wordt gelegen in een range van 5 tot 15%. De duur van de individuele bemonstering mag binnen deze periode door het desbetreffende laboratorium zelf bepaald worden, maar dient conform de norm EN 14790 minimaal 30 min. te bedragen. De aansluiting van de meetapparatuur op de leiding gebeurt via een koppeling type GL18.

Bij de verschillende testen dienen de deelnemers gebruik te maken van de operationele meetapparatuur die zij op locatie toepassen (geen referentie- of kalibratietoestellen). Voor de volumetest wordt hierbij verwezen naar een operationele opstelling die gebruikt wordt voor de natchemische bemonstering van HCl, SO₂ e.d., **met twee wasflessen met water** als eerste element van de trein. Met de laboratoria die geen erkenning voor natchemische proeven bezitten wordt individueel een alternatieve opstelling afgesproken.

De ringtesten voor fysische parameters gaan gedurende de hele dag door van 08.00 tot 18.00 uur met, met uitzondering voor de bepaling van het watergehalte, één deelnemer tegelijk per test. Ze wordt simultaan georganiseerd met de andere ringtesten.

De verschillende metingen kunnen in principe door één persoon worden uitgevoerd en gaan door in het gebouw LAN.

We willen u op voorhand al verwittigen dat de resultaten van deze ringtest onmiddellijk na de test moeten afgegeven worden.

Bij het opstellen van een tijdsschema voor de ringtest "fysische parameters" is het noodzakelijk dat de deelnemende laboratoria die niet in de mogelijkheid zijn de verschillende ringtesten gelijktijdig af te werken Vito hiervan op de hoogte brengen.

Voor bijkomende inlichtingen kan u contact opnemen met Gert Otten (tel. 014/335351).

LABS 2009-3

Voor de ringtest **stofweging** wordt voorzien dat elk laboratorium wegingen uitvoert op één of twee sets van 5 filters (tweede set is specifiek voor lage stofgehaltenes en is verplicht indien het labo erkend is voor pakket 3 en/of pakket 5) De weegprocedure zoals die beschreven wordt in de NBN EN 13284-1 dient gevolgd te worden.

Een gedetailleerde beschrijving van de gevolgde methode (conditionering en weging) en de gevolgde norm worden (door u) toegevoegd op het invulformulier.

De ringtest stofweging is opgesplitst in twee fasen:

- In een eerste fase worden door uzelf de filters voorbehandeld en gewogen. De filters worden meegebracht op de dag van de ringtesten zelf en worden bezorgd aan Gert Otten (gebouw LAN). Mogen wij u hierbij vragen om de filters en de eventuele verpakking op een gepaste wijze te identificeren. Voor Nederlandse en Duitse deelnemers wordt de filterbelading zo mogelijk voorzien op de dagen van de ringtesten zelf en op deze dagen terug bezorgd aan deze labo's.
- De filters van de overige labo's worden nadien bezorgd via een taxidienst.

Voor bijkomende inlichtingen kan u contact opnemen met Gert Otten (tel. 014/335351).

LABS 2009-4

Tijdens de ringtest voor de **continue meting van organische componenten in emissies met totaal koolwaterstofmonitoren** (donderdag 23 april 10u00-12u00) 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 er dertien 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 10 tot 200 mgC/Nm³.

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

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.

Voor bijkomende inlichtingen kan u contact opnemen met Frederick Maes (tel. 014/336961).

We willen u op voorhand al verwittigen dat de resultaten van deze ringtest onmiddellijk na de test moeten afgegeven worden.

LABS 2009-5

Bij de ringtest voor de continue meting van **anorganische rookgassen** (donderdag 23 april van 13u30 tot 16u00 in gebouw Prodem) zullen er 9 stappen ter bemonstering worden aangeboden, al of niet in aanwezigheid van vocht. De labo's dienen dan ook de nodige maatregelen te treffen om condensatie in de aanzuigleiding te vermijden. We vragen om aanzuigleidingen van minimaal 30 m te gebruiken (labo ligt op de tweede verdieping).

In alle stappen (duurtijd: 15 minuten) zijn de concentraties van de rookgassen constant.

Het is niet toegelaten aan een zelfde labo om met meerdere meetsystemen aan de ringtesten deel te nemen. Een beschrijving van het meetsysteem dient gegeven te

worden op het resultatenformulier aan de hand van het type, merk en de interne identificatienummers.

De concentraties van de aangeboden rookgassen situeren zich tussen 0,1 en 3 x de algemene emissiegrenswaarde. Deze grenswaarden zijn:

- CO : 100 mg/Nm³
- SO₂ : 500 mg/Nm³
- NO : 500 mg/Nm³ (uitgedrukt als mg NO₂)

De concentraties van de andere rookgassen situeren zich tussen :

- NO₂ : 5 en 50 mg/Nm³
- CO₂ : 0.5 en 10 vol%
- H₂O : 0 en 10 vol% absoluut
- O₂ : 0 en 20.9 %

De verbinding van de meetapparatuur met de distributieleiding (staalnamepunten met isodraad GL 18) dient door de laboratoria zelf gerealiseerd te worden. Hiervoor dienen zij te beschikken over een holle schroefdop voor schroefdraad GL 18 + bijhorende dichtingsring:

diam. uitw. x inw.	voor buis uitw.
Φ mm	Φ mm
16 x 6	5.5 tot 6.5
16 x 8	7.5 tot 9.0
16 x 10	9.0 tot 11.0

Zoals de vorige keer zal de voeding van ALLE meetwagens moeten voldoen aan artikel 97 van het A.R.E.I.. Hou er rekening mee dat labo's die niet in regel zijn, niet mogen deelnemen aan de ringtest.

We willen u op voorhand al verwittigen dat de resultaten van deze ringtest onmiddellijk na de test moeten afgegeven worden. Het invulblad zal u ter plaatse overhandigd krijgen, gelieve de gemeten concentraties in te vullen in de gevraagde eenheid.

Voor verdere informatie kan u terecht bij Dhr. F. Maes (tel nr. 014/336961).

LABS 2009-6

Bij de ringtest voor gasvormig HCl (woensdag 22 april van 10u00-12u00, met mogelijk een bijkomende sessie van 14u00-16u00) worden in het totaal drie stalen als halfuurgemiddelde aangeboden. De concentraties van deze stalen bevinden zich in de range 1-300 mg/Nm³.

Deze metingen kunnen in principe door één persoon worden uitgevoerd. Als bemonsteringsapparatuur moet gebruik gemaakt worden van een operationele opstelling die normaal bij metingen in het veld gebruikt wordt. Sonde en stoffilter zijn evenwel niet vereist. Water kan zich wel in het afgas bevinden.

De aansluiting van de meetapparatuur op de leiding gebeurt via een koppeling type GL18.

De koppeling voor de aansluiting op de ringleiding wordt door VITO voorzien. Het labo moet enkel de aanzuigleiding voorzien (aanzuigleiding van 6 mm buitendiameter).

De ringtest wordt aangeboden in gebouw LAN.

Voor eventuele vragen kan u terecht bij Gert Otten (tel nr. 014/335351).

Bijlage 2: Lijst van de deelnemende labo's

Dienst Leefmilieu van de Stad Brugge
Walweinstraat 20
8000 Brugge

SERVACO n.v.
Tramstraat 2
8560 Wevelgem

Issep
Rue de Chéra 200
4000 Liège

LABORELEC
Rodestraat 125
1630 Linkebeek

AIB- Vinçotte nv – Divisie Ecosafer
Cross Point
Leuvensesteenweg 248
1800 Vilvoorde

Bayer Antwerpen N.V.
Centraal Analytisch Laboratorium
Haven 507-Scheldelaan 420
2040 Antwerpen

BECEWA v.z.w.
Venecoweg 17
9810 Nazareth

Eurofins Belgium n.v.
Siemenslaan 13
8020 Oostkamp

Tessengerlo Chemie
Stationsstraat z/n
3980 Tessenderlo

SGS Gembloux
Rue Phocas Lejeune 4
5032 Les Isnes

LOVAP v.z.w.
Kleinhoefstraat 4
2440 Geel

Joveco
Kriesberg 29b
3221 Nieuwrode

BASF Antwerpen N.V.
Haven 725, Scheldelaan 600
2040 Antwerpen 4
CWOBKN
Avenue Gouverneur Cornez 4
7000 Mons

SGS Belgium NV
Keetberglaan 4
Haven 1091
9120 Beveren

AGC Flat Glass
Rue de la Glacerie 167
5190 Moustier

TÜV
Schelsenweg 6
D-41238 Mönchengladbach

TAUW nv
Waaslandlaan 8A3
9160 Lokeren

Eurofins/Gfa
Otto-Hahn-Straße 22
48161 Münster-Roxel

Chemiphar
Lieven Bauwensstraat 4
8200 Brugge

Evonik Antwerpen
Tijsmansstunnel West
2040 Antwerpen

Wienerberger nv
Steenbakkersdam 10
2340 Beerse

LISEC v.z.w.
Craenevenne 140
3600 Genk

ArcelorMittal Gent
John Kennedylaan 51
9042 Gent

PRG Odournet NV
Industrieweg 114 H

9032 Wondelgem

SGS Nederland BV
Leemansweg 51
6827 BX Arnhem

VITO
Boeretang 200
2400 Mol