

**VALIDATIE VAN DE BEMONSTERING
VAN FENOL IN WATER EN ANALYSE
MET DE 4-AMINO-ANTIPYRINE-
METHODE**

Maart, april en oktober 2003

Validatieverslag

W. Swaans, R. Brabers, W. Aerts

Referentiewerk

Projectencoördinator: R. De Fré

2003/MIM/R/136

OKTOBER 2003

Voor de analyses in dit rapport geldt de volgende clause: "Het analyseverslag heeft enkel betrekking op de geanalyseerde monsters. Het analyseverslag mag enkel in zijn geheel worden gereproduceerd, tenzij voorafgaandelijke toestemming van het hoofd van het expertisecentrum Milieumetingen van Vito. Bijkomende informatie over de meetonzekerheid van de resultaten zal op verzoek ter beschikking gesteld worden door de betrokken projectencoördinator van Vito."

SAMENVATTING

In dit verslag zijn de validatieresultaten opgenomen van de methode voor bemonstering van gasvormig fenol in water en de aansluitende 4-amino-antipyrine spectrofotometrische analysemethode. Met behulp van het generatiesysteem van het referentielaboratorium worden gekende fenol-gasconcentraties aangemaakt vanuit verschillende fenoloplossingen. Volgende parameters werden getest:

- Juistheid (Recovery)
- Precisie (herhaalbaarheid)
- Kwantificatielimiet
- Doorbraak
- Gevoeligheid van de methode voor een aantal fenolische verbindingen
- Invloed van de tijd op de kleurontwikkeling van standaarden en stalen bij de spectrofotometrische analysemethode

Een methode moet volgens Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde van de te meten verontreinigende component. Voor bepaling van de juistheid (%recovery) en de herhaalbaarheid (spreiding op herhaalmetingen onder dezelfde omstandigheden) werden drie verschillende gasconcentraties aangemaakt:

- $\pm 2 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=0,1x emissiegrenswaarde voor fenol)
- $\pm 20 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=emissiegrenswaarde voor fenol)
- $\pm 60 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=3x emissiegrenswaarde voor fenol)

De methode is toepasbaar voor alle fenolische verbindingen die met 4-amino-antipyrine reageren en meet dus niet alleen fenol. Indien een scheiding van de verschillende fenolische verbindingen noodzakelijk is, is een GC-analyse noodzakelijk.

In maart-april 2003 werden de eerste validatietesten uitgevoerd. Het generatiesysteem voor water werd gebruikt voor aanmaak van de fenolgasstromen. Voor de recovery wordt bij deze testen ongeveer systematisch 10% te weinig van de gegenereerde gasconcentratie teruggevonden en deze verliezen worden toegeschreven aan een onvolledige verdamping van de fenoloplossing of verliezen/omzettingen in de verdamper bij de gasgeneratie.

Daarom werd in oktober 2003 een herhaalde validatie van de juistheid en de herhaalbaarheid uitgevoerd met een alternatief generatiesysteem voor aanmaak van testgasmengsels vanuit vloeibare componenten. Bij deze testen worden onder laboratorium-omstandigheden zeer goede resultaten bekomen:

Gem. gegenereerde fenolconcentratie mg/Nm³dr	Gem. gemeten fenolconcentratie mg/Nm³dr	Juistheid Gemiddelde recovery (%)	Herhaalbaarheid (% rsd[*])
2,01	2,06	97,7	2,6
19,0	19,1	100,6	0,5
59,0	55,3	93,8	1,0

*Rsd= relatieve standaardafwijking

De methode moet nog verder uitgetest worden onder reële omstandigheden. Een vergelijking van een bemonstering met een niet-verwarmde en een verwarmde sonde alsook een vergelijking tussen water en NaOH 0,1N als absorptievloeistoffen is aan te bevelen.

INHOUDSTABEL

1	BESCHRIJVING VAN DE VALIDATIEOPSTELLING	5
1.1	Generatieopstelling bij de validatietesten van maart-april 2003 ...	5
1.2	Generatieopstelling bij de validatietesten van oktober 2003	5
2	BEMONSTERINGSOPSTELLING	6
3	ANALYSEMETHODE	7
3.1	Reagentia	8
3.2	Bereiding fenol-ijklijn en stalen	8
3.2.1	Bereiding ijklijn	8
3.2.2	Bereiding stalen	9
4	VALIDATIEPARAMETERS	10
4.1	Juistheid	10
4.2	Precisie (herhaalbaarheid)	10
4.3	Doorbraak	11
4.4	Kwantificatielimiet	11
4.5	Gevoeligheid van de meting voor een aantal fenolische verbindingen en interferentie van formaldehyde	11
5	RESULTATEN	12
5.1	Resultaten validatietesten maart-april 2003	12
5.1.1	Resultaten juistheid en precisie	12
5.1.1.1	Concentratie= 0,1 x emissiegrenswaarde ($\pm 2 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol) ...	12
5.1.1.2	Concentratie= emissiegrenswaarde ($\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol)	13
5.1.1.3	Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ($\pm 60 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol) ...	13
5.1.2	Resultaten doorbraak	14
5.1.3	Invloed van de tijd op de kleurintensiteit van de standaarden	15
5.1.4	Meting van een aantal fenolische verbindingen en formaldehyde .	16
5.1.5	Bespreking van de resultaten	17
5.2	Resultaten validatietesten oktober 2003	18
5.2.1	Resultaten juistheid en precisie	18
5.2.1.1	Concentratie= 0,1 x emissiegrenswaarde ($\pm 2 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol)	18
5.2.1.2	Concentratie= emissiegrenswaarde ($\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol)	19
5.2.1.3	Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ($\pm 60 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol) ...	19
5.2.2	Resultaten doorbraak	20
5.2.3	Bespreking van de resultaten	20
6	REFERENTIES	21

1 BESCHRIJVING VAN DE VALIDATIE-OPSTELLING

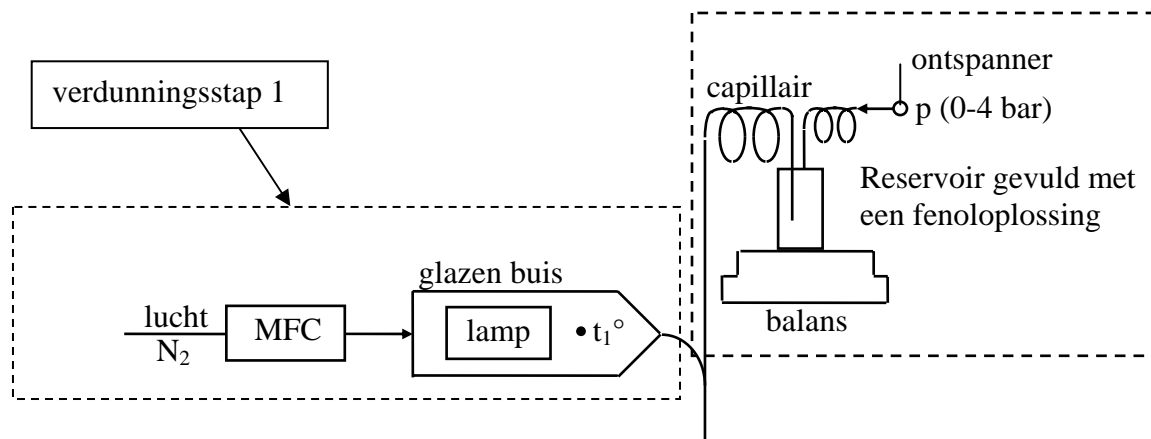
Voor de validatie van de bemonsteringsmethode en 4-amino-antipyrine analysemethode voor fenol in gasstromen, worden verschillende gasconcentraties aangemaakt in het referentielaboratorium voor emissiemetingen. De eerste validatietesten werden in maart-april 2003 uitgevoerd met de generatie-opstelling beschreven onder 1.1. In oktober 2003 vond een herhaalde validatie van de juistheid en de precisie plaats met een alternatieve generatie-opstelling die meer geschikt blijkt voor het verdampen van de fenoloplossingen. Deze opstelling wordt beschreven onder 1.2.

1.1 Generatieopstelling bij de validatietesten van maart-april 2003

Bij de validatietesten uitgevoerd in maart-april 2003 werd gebruik gemaakt van het generatiesysteem voor water. Een erlenmeyer wordt gevuld met verschillende geconcentreerde fenoloplossingen. Deze erlenmeyer wordt op een analytische balans geplaatst en de fenoloplossing wordt met een pomp in een verdamer op minstens 150°C gebracht. Het gasvormig fenol wordt in de gasverdeelleiding geïnjecteerd die op 100°C staat en er wordt verdunningsgas (stikstof) bijgevoegd. De fenolafgifte wordt continu gelogd.

1.2 Generatieopstelling bij de herhaalde validatietesten van oktober 2003

Bij de herhaalde validatietesten in oktober 2003 gebeurde de dosering van fenol met het generatiesysteem dat gebruikt wordt voor aanmaak van koolwaterstoffen-testgasmengsels vanuit vloeibare componenten. De dosering gebeurt in dat geval via een metalen reservoir met een fenoloplossing op druk en een capillaire buis (zie figuur 1).



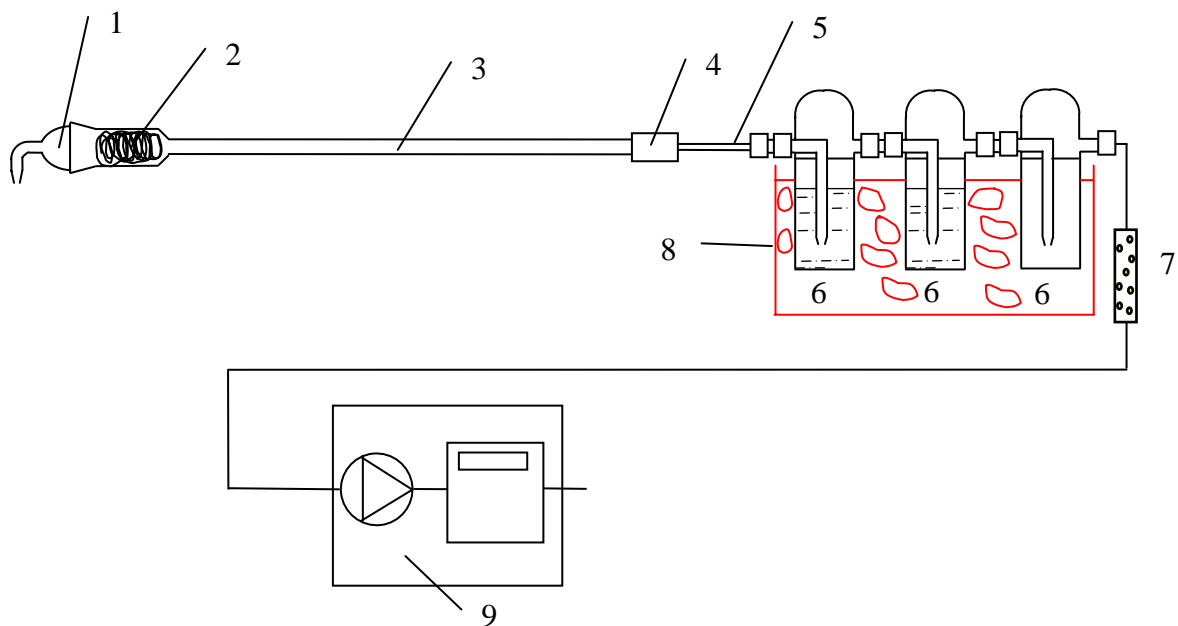
Figuur 1: Generatie-opstelling voor de aanmaak van testgasmengsels vanuit vloeibare componenten

Het reservoir met de fenoloplossing bevindt zich op een analytische balans die continu de gewichtsafname kan registreren op een PC. De druk in het reservoir, de inwendige diameter en de lengte van het capillair zijn bepalend voor de afgifte. In een eerste

verdunningsstap wordt verdunningsgas op 100°C toegevoegd met een massadebietmeter- en regelaar.

2 BEMONSTERINGSOPSTELLING

Figuur 2 geeft de schematische opbouw van de bemonsteringstrein voor fenol die gebruikt wordt bij een niet-isokinetische bemonstering. Deze niet-isokinetische bemonstering wordt normaal standaard toegepast indien geen waterdruppels in het gas aanwezig zijn.



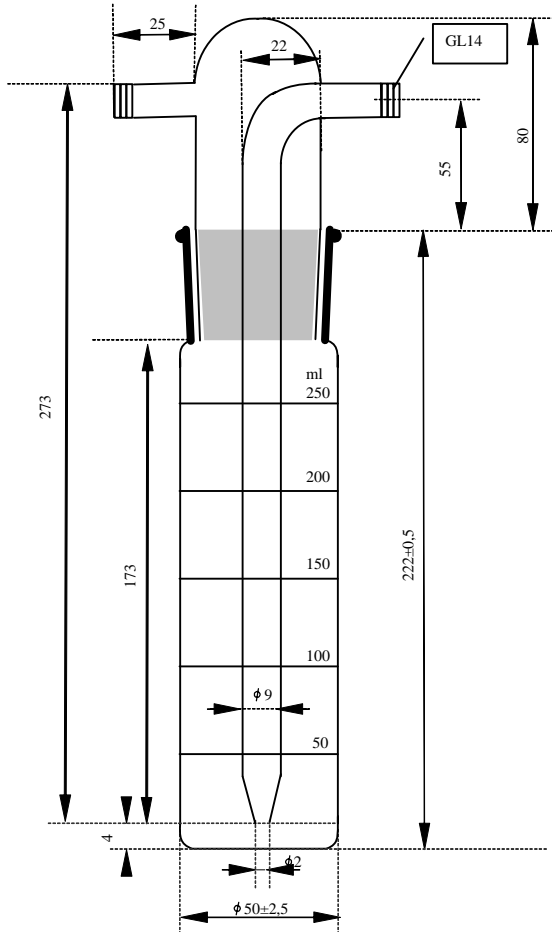
1	glazen nozzle	6	impinger met insteekstuk
2	kwartswol	7	silicagelpatroon
3	rechte glazen sonde	8	ijsbad
4	teflon verbindingsstuk	9	aanzuigenheid
5	teflonleiding		

Figuur 2: Opstelling voor de niet-isokinetische bemonstering van fenol in een gasstroom

De opstelling die gebruikt werd voor validatie van de fenolbemonstering in het laboratorium bevat geen aanzuigsonde met filter, maar een teflonleiding naar de impingers (het is niet mogelijk om de sonde in de gasverdeelleiding aan te brengen). Deze teflonleiding werd na de bemonstering gespoeld en het spoelsel wordt bij in de eerste impinger opgevangen.

Het aanzuigdebiet van de Tecora wordt ingesteld op ± 5 l/min en er werd gedurende 30 of 60 minuten bemonsterd in twee impingers gevuld met ± 100 ml ultrapuur water.

Figuur 3: Schets van de gebruikte impinger



3 ANALYSEMETHODE

Als analysemethode voor fenol wordt de 4-amino-antipyrine spectrofotometrische methode gebruikt. Met deze methode worden alle fenolen gemeten die reageren met het 4-amino-antipyrine en kan geen differentiatie gemaakt worden tussen de verschillende soorten fenolen. Bepaalde fenolische verbindingen met alkyl-, aryl-, en nitro-substituenten in de para-positie produceren geen kleur met 4-amino-antipyrine (bijvoorbeeld p-cresol of 4-methylfenol). Fenolische verbindingen die carboxyl-, halogeen-, hydroxyl-, methoxyl- of sulfonzuur-substituenten op de para-positie bevatten produceren dan weer wel kleur (bijvoorbeeld p-chloorfenol). Alle fenolische verbindingen die met 4-aminoantipyrine reageren worden eveneens als fenol gemeten en gezamenlijk gerapporteerd als de "fenol-index". De analysemethode schrijft normaal een destillatie voor. Bij bemonstering van de fenolische verbindingen vindt bij emissiemetingen reeds een filtratie op een welbepaalde temperatuur plaats en blijven de

weinig vluchtige mogelijke interferenten achter op de filter. De destillatie wordt dan ook niet toegepast bij emissiestalen.

3.1 Reagentia

- ✓ NH₄Cl (5 g/100 ml)
5 g NH₄Cl pa oplossen en aanlengen met water tot 100 ml
- ✓ Kalium ferricyanideoplossing (8 g/100 ml)
Los 8 g K₃Fe(CN)₆ pa op en leng aan tot 100 ml met ultrapuur water *
- ✓ 4 Amino-antipyrine-oplossing (2 g/100 ml)
Los 2 g 4-amino-antipyrine pa op en leng aan tot 100 ml met ultrapuur water
- ✓ Stockoplossing fenol
Los 1 g fenol pa op in 1 l ultrapuur water (=1000 mg fenol/l-oplossing)
- ✓ Verdunde fenoloplossing voor aanmaak fenolijklijn
Pipetteer 2 ml van de fenol stockoplossing op in een 100 ml-kolfje en leng aan tot de maatstreep met ultrapuur water (=20 mg fenol/l)

*Ultrapuur water: water met een geleidbaarheid van maximum 0,055 mS/cm of een resistiviteit van minstens 18 MΩ.cm.

3.2 Bereiding fenol-ijklijn en stalen

3.2.1 Bereiding ijklijn

Pipetteer in polyethyleen (PE)-potjes van 100 ml resp. volgende hoeveelheden van de verdunde fenoloplossing (20 mg/l):

Tabel 1: Bereiding van een fenolijklijn voor analyse

Uiteindelijke concentratie van de ijkstandaard (in het 50 ml-kolfje)	Te pipetteren volume van de 20 mg/l-fenoloplossing (ml)
0 (*)	0
100 µg/l	0,25
200 µg/l	0,50
400 µg/l	1
800 µg/l	2
2000 µg/l	5
4000 µg/l	10
8000 µg/l	20

(*) met deze blanco wordt de spectrofotometer op nul geregeld

- Er wordt ultrapuur water toegevoegd tot een totaal gewicht van ± 30 g vloeistof bekomen wordt
- Aan elke standaard wordt 2 ml NH_4Cl -opl (5 g/100 ml) toegevoegd.
- De standaarden worden op $\text{pH } 10,00 \pm 0,02$ gebracht met NH_4OH (afspoelen van vloeistof die aan de pH-electrode blijft hangen, er mag zo weinig mogelijk fenol verloren gaan)
- De vloeistof uit de PE-potjes wordt zo kwantitatief mogelijk overgebracht naar 50 ml-kolfjes
- Toevoegen van 1 ml 4 Amino-antipyrine-oplossing en mengen
- Toevoegen van 1 ml $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -oplossing en mengen
- Kolfjes tot maatstreep aanlengen tot 50 ml (met ultrapuur water)

3.2.2 Bereiding stalen

Afhankelijk van de te verwachten fenolconcentratie in de stalen wordt van de stalen eveneens een gekend volume in een PE-potje van 100 ml gepipetteerd. Daarna wordt ook ultrapuur water toegevoegd totdat het gewicht aan vloeistof ongeveer 30 g bedraagt. Troebele stalen moeten eerst gefiltreerd/gecentrifugeerd worden.

Richtlijn voor de verdunning:

- Lage verwachte fenol-concentratie in de gasstroom: 30 ml staal pipetteren (en dus geen ultrapuur water meer toevoegen)
- Indien in de gasstroom $20 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ fenol verwacht wordt (=emissiegrenswaarde), dan kan bijvoorbeeld 5 ml staal gepipetteerd worden indien de totale hoeveelheid absorptievloeistof ± 250 ml bedraagt.

Want: $20 \text{ mg/Nm}^3\text{dr fenol} \times 0,300 \text{ Nm}^3\text{dr} = 6 \text{ mg fenol absoluut}$
 Deze 6 mg zullen normaal in de 250 ml absorptievloeistof terechtkomen
 \Rightarrow concentratie van $6 \text{ mg}/250 \text{ ml} = 24 \text{ mg/l}$

Als dan 5 ml staal wordt gebruikt en de stalen op het laatst naar 50 ml-kolfjes worden overgebracht, dan zal de uiteindelijke concentratie van het staal : $24 \text{ mg/l} \times 5/50 = 2400 \text{ } \mu\text{g/l}$ bedragen. Dit valt binnen de fenol-ijklijn.

Daarna worden dezelfde stappen toegepast als voor de bereiding van de standaarden.

De spectrofotometer wordt op nul geregeld met 2 x blanco-oplossing. Alle oplossingen worden vervolgens zo snel mogelijk achter mekaar gemeten bij 510 nm ten opzichte van de blanco.

4 VALIDATIEPARAMETERS

4.1 Juistheid

Juistheid is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de aanvaarde referentiewaarde. Om de juistheid van de analysemethode te bepalen wordt deze in zesvoud toegepast op de referentiesubstantie. De juistheid wordt uitgedrukt als % afwijking ten opzichte van de referentiewaarde:

$$\% \text{ afwijking} = \frac{\bar{X} - X_r}{X_r} \times 100$$

met \bar{X} : gemiddelde waarde per concentratieniveau
 X_r : referentiewaarde

Alternatief kan de juistheid ook als %recovery of terugvinding uitgedrukt worden, zijnde de procentuele verhouding van de gemiddelde gemeten waarde ten opzichte van de referentiewaarde. In dit verslag wordt de recovery in tabellen uitgezet.

De referentiewaarde wordt berekend uit de gewogen afgifte van fenol en het debiet aan verdunningsgas (stikstof).

De juistheid van de methode wordt getest op drie verschillende concentratieniveaus namelijk op $\pm 0,1 \times \text{EGW}^*$ (2 mg/Nm³), op de EGW (20 mg/Nm³) en op $3 \times \text{EGW}$ (60 mg/Nm³). Elke concentratie wordt in 6-voud gemeten.

*EGW: emissiegrenswaarde

4.2 Precisie (herhaalbaarheid)

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

Herhaalbaarheid is de precisie verkregen met dezelfde methode, op identiek materiaal, door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen.

De herhaalbaarheid kan uit dezelfde proeven als beschreven onder punt 4.1 afgeleid worden.

De standaardafwijking op de 6 bekomen meetresultaten is de herhaalbaarheidsstandaardafwijking.

Per concentratie kan een standaardafwijking s berekend worden:

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

met X_i : individuele meetwaarde
 \bar{X} : gemiddelde van de 6 meetwaarden

Het kwadraat van de standaardafwijking (s^2) is de variantie.
De relatieve standaardafwijking of variatiecoëfficiënt wordt vervolgens gedefinieerd als:

$$\text{Rsd} = \frac{s}{\bar{X}}$$

De relatieve standaardafwijking wordt dikwijls in % uitgedrukt:

$$\text{Rsd (\%)} = \text{Rsd} \times 100$$

4.3 Doorbraak

Om de eventuele doorbraak van fenol vanuit de eerste impinger te testen, worden de absorptievloeistoffen uit de twee impingers bij de hoogste concentratie afzonderlijk geanalyseerd.

4.4 Kwantificatielimiet

De kwantificatielimiet van de methode wordt bepaald uit het laagste punt van de ijklijn zijnde 0,1 mg/l fenol. Voor een aangezogen volume van 0,300 Nm³dr (1 uur bemonsteren aan een debiet van 5 l/min), een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van de impingers van ± 250 ml en een minimale verdunning bij bereiding van de stalen (30 ml staal op pH brengen en overbrengen naar 50 ml voor aanlenging met ultrapuur water), bedraagt de kwantificatielimiet 0,025 mg/0,300 Nm³dr = 0,08 mg fenol/Nm³dr.

De kwantificatielimiet kan eventueel nog verlaagd worden door langer te bemonsteren (twee uur bemonsteren in plaats van één uur bijvoorbeeld).

4.5 Gevoeligheid van de meting voor een aantal fenolische verbindingen en interferentie van formaldehyde

Een aantal fenolische verbindingen worden aangemaakt om de bijdrage in de fenolindex na te gaan.

Omdat het de bedoeling is om fenol in de praktijk simultaan met formaldehyde te bemonsteren, wordt nagegaan of formaldehyde een kleurreactie geeft bij de analysemethode en dus interfereert.

5 RESULTATEN

5.1 Resultaten validatietesten maart-april 2003

5.1.1 Resultaten juistheid en precisie

De primaire data van aanmaak en analyse zijn voor de drie concentraties in Excel-sheets terug te vinden. De inhoud van de twee impingers met absorptievloeistof wordt na bemonstering samengevoegd tot één staal. De impingers worden bovendien nagespoeld en dit spoelsel wordt eveneens bij de absorptievloeistof gevoegd. Bij de drie gegenereerde concentraties werd gedurende een half uur bij een aanzuigdebiet van ± 5 l/min bemonsterd. In het totaal wordt dus telkens ongeveer 150 l gas bemonsterd. De resultaten van de juistheid en de herhaalbaarheid worden samengevat onder 5.1.1.1 tem 5.1.1.3.

5.1.1.1 Concentratie= 0,1 x emissiegrenswaarde (± 2 mg/Nm³ dr fenol)

Tabel 2: Recovery en precisie (herhaalbaarheid) bij ± 2 mg/Nm³ dr fenol

Staalnummer	mg formaldehyde/Nm ³ aangemaakt	mg formaldehyde/Nm ³ gemeten	% recovery
7	2,73	2,14	78,4
8	2,74	2,43	88,8
9	2,74	2,26	82,4
9 (duplo-analyse)	2,74	2,24	81,8
10	2,74	2,46	89,8
11	2,74	2,19	80,1
12	2,74	2,48	90,4
gem	2,74	2,32	84,5
Stdev	0,00	0,14	5,0
Rsd (%)	0,1	6,0	5,9

Een rsd en dus een herhaalbaarheid van 5,9% wordt bekomen bij de laagste concentratie 2,74 mg/Nm³ dr (de duplo-analyse werd hier meegerekend ter bepaling van de herhaalbaarheid).

5.1.1.2 Concentratie= emissiegrenswaarde ($\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol)

Tabel 3: Recovery en precisie (herhaalbaarheid) bij $\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol

Staalnummer	mg formaldehyde/ Nm^3 aangemaakt	mg formaldehyde/ Nm^3 gemeten	% recovery
1	18,9	16,9	89,8
1 (duplo-analyse)	18,9	17,0	90,0
2	19,1	15,0	78,6
3	19,1	16,8	88,1
4	19,1	18,8	98,7
5	19,1	19,8	104,1
6	19,0	15,9	83,8
gem	19,0	17,2	90,4
Stdev	0,1	1,7	8,6
Rsd (%)	0,5	9,6	9,5

Bij een concentratie in de buurt van de emissiegrenswaarde ($19,0 \text{ mg/Nm}^3$) wordt een rsd en dus een herhaalbaarheid van 9,5% bekomen (de duplo-analyse werd hier meegerekend ter bepaling van de herhaalbaarheid).

5.1.1.3 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ($\pm 60 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol)

Tabel 4: Recovery en precisie (herhaalbaarheid) bij $\pm 60 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol

Staalnummer	mg formaldehyde/ Nm^3 aangemaakt	mg formaldehyde/ Nm^3 gemeten	% recovery
13	54,7	47,51	86,9
14	54,83	49,90	91,0
15	54,83	48,02	87,6
16	54,89	49,20	89,6
17	54,89	48,07	87,6
17 (duplo-analyse)	54,89	48,60	88,5
18	54,89	48,29	88,0
gem	54,85	48,51	88,5
Stdev	0,07	0,80	1,4
Rsd (%)	0,13	1,66	1,6

Bij de hoogste concentratie ($54,85 \text{ mg/Nm}^3$) wordt een rsd en dus een herhaalbaarheid van 1,6% bekomen (de duplo-analyse werd hier meegerekend ter bepaling van de herhaalbaarheid).

Eenzelfde staal met als concentratie 19,0 mg/Nm³dr werd gedurende drie verschillende dagen geanalyseerd. Volgende tabel geeft dus een idee over de spreiding op de analyse-resultaten bij grotere tijdsintervallen of over de reproduceerbaarheid van de analysemethode.

Tabel 5: Spreiding op de resultaten bij meting van eenzelfde staal op verschillende dagen

Staalnummer	Datum analyse	Recovery (%)
6	12/03/2003	83,8
6	13/03/2003	91,4
6	14/03/2003	89,9
	gem	88,4
	stdev	4,0
	rsd (%)	4,6

De reproduceerbaarheid van de analysemethode bedraagt hier 4,6%.

5.1.2 Resultaten doorbraak

De doorbraak werd bepaald bij een concentratie van ± 54 mg fenol/Nm³dr. Hier werd gedurende één uur bemonsterd omdat de bemonsteringen in de praktijk ook gedurende één uur plaatsvinden. Het aangezogen volume bedraagt 300 l.

Tabel 6: Doorbraaktest bij een gegeneerde concentratie van drie keer de emissiegrenswaarde voor fenol

Staal	mg fenol/Nm ³ in IMP1 (1)	mg fenol/Nm ³ in IMP2 (2)	(1)+(2)	% impinger1	% impinger2
1	42,43	3,85	46,28	91,7	8,3
2	43,92	3,95	47,87	91,8	8,2
3 (*)	45,61	0,37	45,98	99,2	0,8

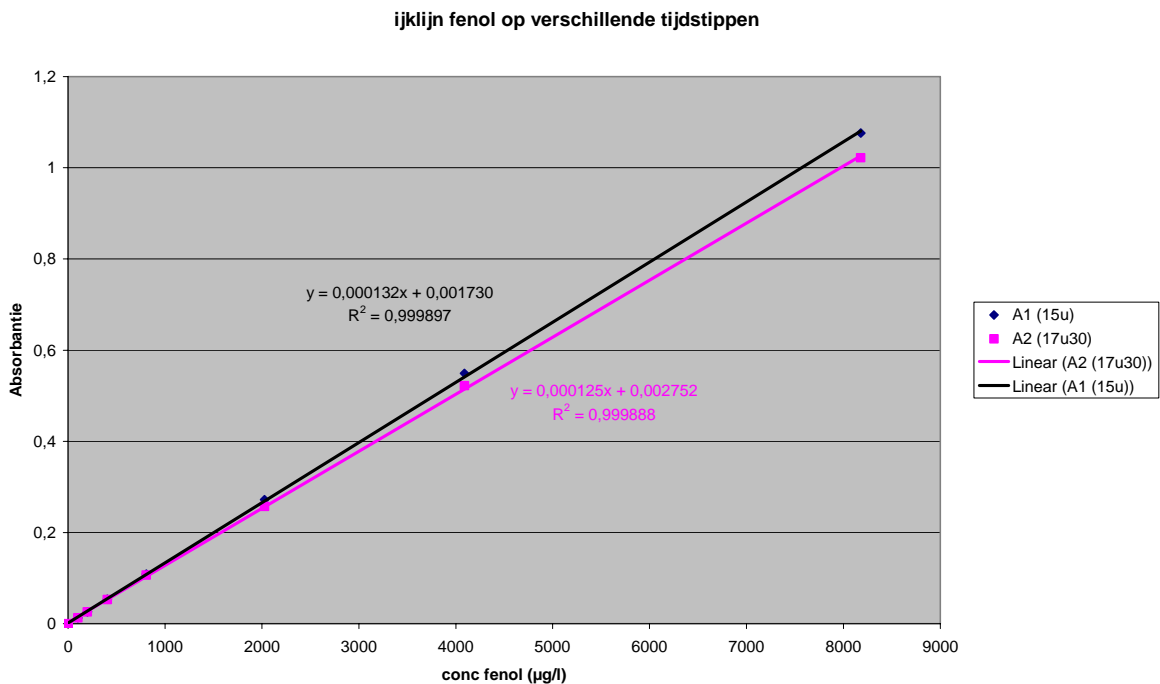
(*) De derde bemonstering werd uitgevoerd met NaOH 0,1 N als absorbens in plaats van ultrapuur water. De bemonsteringsmethode schrijft normaal NaOH voor als absorptievloeistof, maar aangezien het de bedoeling is om de bemonstering van fenol en formaldehyde in de praktijk te combineren indien beide parameters gemeten moeten worden, werd voor fenol eveneens geopteerd voor water (zoals bij de formaldehyde-bemonstering).

Uit de doorbraakgegevens blijkt dat bij de bemonstering in water rond de 8% van de totale gemeten fenol-concentratie wordt teruggevonden in de tweede impinger. In een derde impinger zal dan nog een verwaarloosbare hoeveelheid fenol aanwezig zijn.

Bij de bemonstering in NaOH 0,1 N vindt praktisch geen doorbraak naar de tweede impinger plaats. Bij water als absorptiemiddel is een opvolging van de pH bij reële stalen aangewezen aangezien er kans is op verhoogde doorbraak in het geval zure componenten aanwezig zijn.

5.1.3 Invloed van de tijd op de kleurintensiteit van de standaarden

Tijd is een kritische factor bij kleurontwikkelingen. Daarom werden dezelfde ijkstandaarden op twee verschillende tijdstippen gemeten: na ± 3 minuten kleurontwikkeling en 2,5 uur nadien. Figuur 4 geeft een vergelijking van beide ijklijnen.



Figuur 4: Invloed van de tijd op de kleurintensiteit van de standaarden

Tabel 7: Meting fenolijklijn op verschillende tijdstippen

Fenolconcentratie in µg/l	Absorbantie A1 (*)	Absorbantie A2 (**)	Procentuele afname van A2 tov A1
0	0	0	-
101	0,013	0,013	0,0
200	0,026	0,026	0,0
404	0,054	0,053	-1,9
807	0,109	0,107	-1,8
2027	0,272	0,257	-5,5
4090	0,549	0,522	-4,9
8178	1,076	1,022	-5,0

(*) absorbantie gemeten na drie minuten kleurontwikkeling (=zo snel mogelijk na toevoeging reagentia)

(**) absorbantie gemeten na 2,5 uur na toevoeging van de reagentia

Uit de resultaten blijkt dat bij de hoogst geconcentreerde fenolstandaarden een vermindering van 5 à 5,5% van de gemeten absorptantie optreedt indien de ijklijn 2,5 uur blijft staan. De invloed is kleiner bij de lager geconcentreerde standaarden. Als de ijklijn een nacht gestaan heeft, is de kleurontwikkeling praktisch volledig verdwenen. De standaarden en stalen moeten dus steeds na mekaar gemeten worden en allemaal zo snel mogelijk na toevoegen van de reagentia (4-amino-antipyrine en $K_3Fe(CN)_6$).

5.1.4 Meting van een aantal fenolische verbindingen en formaldehyde

Van een aantal fenolische verbindingen en formaldehyde werd de respons ten opzichte van een fenolijklijn gemeten. Aangezien het de bedoeling is om fenol en formaldehyde simultaan in water te bemonsteren, moet eerst getest worden of formaldehyde al dan niet een kleurreactie met 4-amino-antipyrine geeft. Indien dat het geval is, dienen beide parameters afzonderlijk te worden bemonsterd.

Voor de bepaling van de concentraties van de fenolische verbindingen of formaldehyde die moesten aangemaakt worden, werd uitgegaan van de veronderstelling dat in een gasstroom 20 mg fenol/ Nm^3 dr én 20 mg formaldehyde of fenolische verbinding/ Nm^3 dr aanwezig zijn. Als gedurende één uur bemonsterd wordt met twee impingers gevuld met 100 ml ultrapuur water aan een aanzuigdebiet van 5 l/min en dus na spoelen ongeveer 250 ml absorptievloeistof bekomen wordt, zal de uiteindelijke concentratie van elke component in de absorptievloeistof 24 mg/l bedragen. Aangezien een fenol-ijklijn tot 8 mg/l wordt aangemaakt, moet het staal nog verdund worden. Als bijvoorbeeld 5 ml staal gebruikt wordt en de vloeistof na het op pH-brengen wordt aangelengd tot 50 ml, dan zal de concentratie in het verdund staal 2,4 mg/l zijn en ligt de absorptantie binnen de ijklijn. Van formaldehyde en de andere fenolische verbindingen wordt daarom een concentratie van $\pm 2,5$ mg/l in de 50 ml-kolfjes aangemaakt om de respons te bepalen. De resultaten worden samengevat in tabel 8:

Tabel 8: Respons van een aantal fenolische verbindingen en formaldehyde op de fenol-analysemethode

Geteste component	Molecule-massa	mg fenol/l gemeten in 50 ml-kolf	mg component/l aangemaakt in 50 ml-kolf	% van de component als fenol gemeten (*)
3-chloorfenol	128,56	1,52	2,56	59,3
o-kresol	108,14	1,82	2,48	73,4
formaldehyde	30	-0,02	2,77	-0,6
2,3,5-trimethylfenol	136,19	0,28	2,42	11,4
2,3-dimethylfenol	122,17	1,14	2,57	44,4
4-ethylfenol	122,17	0,00	2,56	0,0
2,4,5-trichloorfenol	197,45	0,05	2,31	2,3
p-chloorfenol	128,56	1,49	2,58	57,7
p-kresol	108,14	0,01	2,45	0,3

(*) hier wordt de verhouding gemaakt tussen de fenol-concentratie in mg/l die gemeten wordt en de concentratie van de betreffende component in mg/l dat aangemaakt werd.

Uit vorige tabel blijkt dat bepaalde fenolische verbindingen wel een kleurreactie geven en anderen dan weer niet. Dit werd ook al gemeld onder punt 3.

3-chloorfenol, o-kresol, 2,3,5-trimethylfenol, 2,3-dimethylfenol en p-chloorfenol geven een kleurreactie met 4-amino-antipyrine. 2,4,5-trichloorfenol geeft slechts een zeer lichte kleurreactie. Formaldehyde reageert niet en kan dus zonder probleem simultaan bemonsterd worden met fenol.

5.1.5 Bespreking van de resultaten

Bij de validatietesten uitgevoerd in maart-april 2003 werd gebruik gemaakt van het generatiesysteem voor water om fenol te genereren. De gemiddelde recovery van de bemonsterings- en analysemethode voor fenol bij deze testen bedraagt 85% bij een gegenereerde fenolconcentratie van 2 mg/Nm³dr, 90% bij de emissiegrenswaarde (20 mg/Nm³dr) en 89% bij 3x de emissiegrenswaarde. Bij afzonderlijke analyse van de twee impingers bij de hoogste concentratie blijkt rond de 8% van de totaal gemeten concentratie in de tweede impinger aanwezig te zijn. In de derde impinger zou dan nog 10% van impinger 2 gemeten worden of slechts 0,8%. De afwijking van ±10% ten opzichte van de aanmaakwaarde is dus vermoedelijk eerder te wijten aan de generatie dan aan de bemonstering. Waarschijnlijk wordt de fenoloplossing niet volledig verdampt en blijft een klein gedeelte achter in de verdampspot of vindt een verlies door chemische reacties plaats.

Bij gebruik van NaOH 0,1N als absorptievloeistof wordt praktisch geen doorbraak naar de tweede impinger meer vastgesteld. De totale recovery blijft echter gelijk aan deze bij gebruik van water als absorptiemiddel. Dit wijst er nogmaals op dat eerder verliezen bij de generatie zijn opgetreden. Aangezien het de bedoeling is om de fenolbemonstering in de praktijk te combineren met de formaldehydebemonstering en deze laatste component in water bemonsterd wordt, zal voor fenol ook water als absorptievloeistof verkozen worden. Het is wel aanbevolen om bij praktijkmetingen nog vergelijkende metingen voor fenol met beide absorptievloeistoffen uit te voeren om bijvoorbeeld de invloed van andere componenten op het absorptierendement na te gaan. De pH van reële stalen moet in de gaten gehouden worden omdat er kans op verhoogde doorbraak bestaat indien zure componenten in de gasstroom aanwezig zijn.

Uit analyse van de ijklijn voor fenol in functie van de tijd blijkt dat de kleurontwikkeling geleidelijk verdwijnt naarmate de ijklijn langer staat. Na 2,5 uur wordt bij de hoogste standaarden een vermindering van de kleurintensiteit van 5 à 5,5% vastgesteld. De ijkstandaarden én stalen moeten dus zo snel mogelijk na toevoeging van de reagentia gemeten worden.

Met de 4-amino-antipyrine analysemethode wordt niet alleen fenol gemeten maar ook alle fenolische verbindingen die met het 4-amino-antipyrine reageren. Er kan geen onderscheid gemaakt worden tussen de verschillende soorten fenolen. Een destillatie die normaal wordt voorgeschreven om interferenten te verwijderen wordt bij emissiemetingen niet toegepast omdat een filtratie bij de schouwtemperatuur eveneens een verwijdering van de niet-vluchtige interferenten inhoudt. Bij praktijkmetingen zou nog wel een vergelijking gemaakt moeten worden tussen een bemonstering met een niet-verwarmde glazen sonde met kwartswol (temperatuur filtratie=schouwtemperatuur) en een verwarmde sonde op constante temperatuur met filter.

5.2 Resultaten validatietesten oktober 2003

Aangezien uit de recovery-testen van maart-april 2003 bleek dat systematisch $\pm 10\%$ te weinig fenol wordt teruggevonden ten opzichte van de gegenereerde concentratie en dit verlies vermoedelijk toe te schrijven is aan de gebruikte generatie-opstelling, werden in oktober herhaalde testen uitgevoerd met een alternatieve generatieopstelling. Deze opstelling werd reeds beschreven onder 1.2.

5.2.1 Resultaten juistheid en precisie

De primaire data van aanmaak en analyse zijn voor de drie concentraties in Excel-sheets terug te vinden. De inhoud van de twee impingers met absorptievloeistof wordt na bemonstering samengevoegd tot één staal met uitzondering van de stalen bij de gegenereerde concentratie van $19,0 \text{ mg/Nm}^3$ waar de doorbraak getest werd en de impingers dus afzonderlijk geanalyseerd werden (zie 5.2.2). De impingers worden bovendien nagespoeld en dit spoelsel wordt eveneens bij de absorptievloeistof gevoegd. Bij de drie gegenereerde concentraties werd gedurende een half uur bij een aanzuigdebiet van $\pm 5 \text{ l/min}$ bemonsterd. In het totaal wordt dus telkens ongeveer 150 l gas bemonsterd. De resultaten van de juistheid en de herhaalbaarheid worden samengevat onder 5.2.1.1 tot en met 5.2.1.3.

5.2.1.1 Concentratie= $0,1 \times$ emissiegrenswaarde ($\pm 2 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol)

Tabel 9: Recovery en precisie (herhaalbaarheid) bij $\pm 2 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol

Staalnummer	mg formaldehyde/ Nm^3 aangemaakt	mg formaldehyde/ Nm^3 gemeten	% recovery
15	2,11	2,00	95,0
16	2,09	2,03	96,9
17	2,07	2,03	97,9
18	2,09	2,01	96,1
19	2,13	2,18	102,2
20	2,12	2,09	98,4
gem	2,10	2,06	97,7
Stdev	0,02	0,07	2,5
Rsd (%)	1,1	3,3	2,6

Aangezien de 6 aanmaakwaarden niet identiek zijn, wordt de rsd op de recovery gebruikt als maat voor de herhaalbaarheid van analyse- en bemonsteringsmethode en niet de rsd op de meetwaarden. De spreiding op de meetwaarden wordt namelijk ook gedeeltelijk veroorzaakt door de spreiding op de aanmaakwaarden. Een rsd en dus een herhaalbaarheid van 2,6% wordt bekomen bij de laagste concentratie $2,10 \text{ mg/Nm}^3$ dr.

5.2.1.2 Concentratie= emissiegrenswaarde ($\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol)

Tabel 10: Recovery en precisie (herhaalbaarheid) bij $\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol

Staalnummer	mg formaldehyde/ Nm^3 aangemaakt	mg formaldehyde/ Nm^3 gemeten	% recovery
1	19,0	19,1	100,3
2	18,2	18,4	101,1
3	20,4	20,6	100,9
4	18,8	19,0	100,8
5	19,0	18,9	99,7
6	18,5	18,6	100,5
gem	19,0	19,1	100,6
Stdev	0,8	0,8	0,5
Rsd (%)	4,1	4,2	0,5

Bij een concentratie in de buurt van de emissiegrenswaarde ($19,0 \text{ mg/Nm}^3$) wordt een rsd en dus een herhaalbaarheid van 0,5% bekomen.

5.2.1.3 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ($\pm 60 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol)

Tabel 11: Recovery en precisie (herhaalbaarheid) bij $\pm 60 \text{ mg/Nm}^3$ dr fenol

Staalnummer	mg formaldehyde/ Nm^3 aangemaakt	mg formaldehyde/ Nm^3 gemeten	% recovery
7	59,6	55,1	92,5
8	60,4	57,2	94,7
9	61,2	56,8	92,9
11	58,7	55,0	93,7
12	57,2	54,3	94,8
13	57,0	53,5	93,9
gem	59,0	55,3	93,8
Stdev	1,7	1,4	1,0
Rsd (%)	2,9	2,6	1,0

Bij de hoogste concentratie ($59,0 \text{ mg/Nm}^3$) wordt een rsd en dus een herhaalbaarheid van 1,0% bekomen.

5.2.2 Resultaten doorbraak

De doorbraak werd bepaald bij de concentratie van 19,0 mg fenol/Nm³dr. De resultaten zijn in tabel 12 opgenomen.

Tabel 12: Doorbraaktest bij een gegeneerde concentratie van de emissiegrenswaarde voor fenol

Staal	mg fenol/Nm ³ in IMP1 (1)	mg fenol/Nm ³ in IMP2 (2)	(1)+(2)	% impinger1	% impinger2
1	18,2	0,95	19,1	95,0	5,0
2	17,6	0,85	18,4	95,4	4,6
3	19,6	1,01	20,6	95,1	4,9
4	18,1	0,87	19,0	95,4	4,6
5	18,1	0,83	18,9	95,6	4,4
6	17,8	0,77	18,6	95,9	4,1
			gem	95,4	4,6

Uit de doorbraakgegevens blijkt dat bij de bemonstering in water gemiddeld 4,6% van de totale gemeten fenol-concentratie wordt teruggevonden in de tweede impinger.

5.2.3 Bespreking van de resultaten

Bij de herhaalde validatietesten van oktober 2003 werd gebruik gemaakt van de generatie-opstelling voor de aanmaak van testgasmengsels vanuit vloeibare componenten. De herhaalde testen tonen aan dat de $\pm 10\%$ te lage recovery bij voorgaande validatietesten inderdaad toe te schrijven is aan het generatiesysteem van water dat niet ideaal bleek voor de generatie van fenol.

Samengevat worden volgende resultaten voor de juistheid (recovery) en de herhaalbaarheid (%rsd) bekomen:

Tabel 13: Samenvattende resultaten juistheid en herhaalbaarheid

Gem. gegeneerde fenolconcentratie mg/Nm ³ dr	Gem. gemeten fenolconcentratie mg/Nm ³ dr	Juistheid gemiddelde recovery (%)	Herhaalbaarheid (% rsd op recovery)
2,01	2,06	97,7	2,6
19,0	19,1	100,6	0,5
59,0	55,3	93,8	1,0

De bemonstering in water gevolgd door de 4-amino-antipyrine spectrofotometrische analysemethode blijkt dus geschikt.

Bij de doorbraaktest bij een concentratie van 19,0 mg/Nm³dr fenol werd rond de 5% van de totaal gemeten concentratie in de tweede impinger teruggevonden. Er wordt dus geen doorbraak vastgesteld bij deze laboratoriumtesten.

6 REFERENTIES

Method 120 -Tentative Method of Analysis for Determination of Phenolic Compounds in the Atmosphere (4-Aminoantipyrine Method)

Methods of Air Sampling and Analysis (Second edition) pg 324-327

Apha intersociety committee, Morris Katz, PhD, editor (1977)

ISO 6439:1990

Water quality - Determination of phenol index - 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation

Raf De Fré