

**VALIDATIE VAN DE BEMONSTERING VAN  
FORMALDEHYDE VOLGENS EPA-METHODE 0011  
EN AANSLUITENDE HPLC ANALYSEMETHODE  
(DNPH-METHODE)**

**Validatieverslag**

**W. Swaans, R. Brabers  
R. Mannaerts, A. Borburgh**

**Referentiewerk (L1511)**

Projectencoördinator: R. De Fré

**2003/MIM/R/138**

**November 2003**

Voor de analyses in dit rapport geldt de volgende clauseule: "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 validatieverslag zijn de resultaten van de bemonsteringsmethode voor formaldehyde in emissies volgens EPA methode 0011 en aansluitende HPLC-analysemethode weergegeven. Deze EPA-methode schrijft een bemonstering in 2,4-dinitrofenylhydrazine als absorptievloeistof voor.

Met behulp van het generatiesysteem voor aanmaak van gasen vanuit vloeibare componenten in het referentielaboratorium lucht worden formaldehyde-testgasmengsels aangemaakt vanuit een 37% formaldehyde-oplossing.

Volgende parameters werden getest:

- Juistheid (Recovery)
- Precisie (herhaalbaarheid)
- Doorbraak
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

Een methode moet volgens Vlarem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde van de te meten verontreinigende component. Voor formaldehyde bedraagt de emissiegrenswaarde 20 mg/Nm<sup>3</sup>dr en moet de methode dus tenminste toepasbaar zijn van 2 tot 60 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr.

In november 2002 werd de recovery, precisie en doorbraak van de bemonstering van formaldehyde in 2,4-dinitrofenylhydrazine als absorptievloeistof getest op een concentratie in de buurt van de emissiegrenswaarde. De gemiddelde recovery van de aangemaakte formaldehyde-concentratie bedroeg slechts 58,4%. Een imprecisie van bemonsteringsmethode plus analysemethode van 10% werd bekomen. De slechte recovery wijst op verliezen tijdens het overbrengen van de stalen van impingers naar staalnameflessen, tijdens de verschillende extractiestappen, het indampen van de stalen en het overbrengen van de heropgeloste residuen. Er werd geen doorbraak van formaldehyde tijdens de bemonstering vastgesteld.

Omwille van de slechte recovery werd in april 2003 een herhaalde validatie uitgevoerd. De methode voor bemonstering van formaldehyde in water volgens EPA methode 316 gevolgd door een spectrofotometrische analyse werd reeds goed bevonden en werd tijdens deze experimenten simultaan toegepast ter controle van de generatie. Er werd eveneens getest of het toevoegen van het 2,4-DNPH reagens na een bemonstering in water als absorptievloeistof een verbeterde recovery oplevert.

De voornaamste conclusies uit de laatste validatietesten zijn:

- De absorptieoplossingen moeten geëxtraheerd worden totdat de gele kleur van het DNPH-reagens volledig verdwenen is (minstens 4 tot 6 keer extraheren met 40 ml dichloormethaan); in dat geval wordt een gemiddelde recovery van 76% bekomen.
- Er wordt een gemiddelde recovery van 58% bekomen als de formaldehyde-gasstroom eerst in water bemonsterd wordt en nadien pas reagens wordt toegevoegd. Hierbij dient wel opgemerkt dat slechts 3 keer geëxtraheerd werd met 40 ml dichloormethaan wat vermoedelijk te weinig is.

Uit de testen van april 2003 blijkt nogmaals dat de lage recovery van de methode niet veroorzaakt wordt door de bemonstering in water, aangezien deze bemonstering met aansluitende spectrofotometrische analysemethode wel een recovery in de buurt van 100% oplevert.

De aantoonbaarheidsgrens en bepalingsgrens bepaald uit herhaaldelijke bemonstering van een gasstroom zonder formaldehyde bedragen resp. 0,04 mg/Nm<sup>3</sup>dr en 0,06 mg/Nm<sup>3</sup>dr.

Aangezien er bij de huidig uitgevoerde validatietesten bij de emissiegrenswaarde van formaldehyde geen goede resultaten bekomen worden, werd de methode niet meer verder getest op de overige twee concentratieniveaus. De analysemethode zou eerst verder geoptimaliseerd moeten worden om verliezen zoveel mogelijk te beperken. Het niet volledig indampen van de extracten kan mogelijk al tot een verhoogde terugvinding van formaldehyde leiden.

## INHOUDSTABEL

<b>1</b>	<b>BESCHRIJVING VAN DE VALIDATIE-OPSTELLING .....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>PRINCIPE VAN DE METHODE .....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>AANMAAK VAN DE DNPH-ABSORPTIEOPLOSSING .....</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>BEMONSTERINGSOPSTELLING .....</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>EXTRACTIE- EN ANALYSEMETHODE .....</b>	<b>8</b>
5.1	Validatie-experimenten november 2002 .....	8
5.2	Validatie-experimenten april 2003 .....	8
<b>6</b>	<b>VALIDATIEPARAMETERS .....</b>	<b>10</b>
6.1	Recovery (juistheid) .....	10
6.2	Precisie (herhaalbaarheid) .....	10
6.3	Doorbraak .....	11
6.4	Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens .....	11
6.4.1	Validatie-experimenten van november 2002 .....	11
6.4.2	Validatie-experimenten van april 2003 .....	12
<b>7</b>	<b>RESULTATEN .....</b>	<b>13</b>
7.1	Validatie-experimenten van november 2002 .....	13
7.1.1	Recovery .....	13
7.1.2	Precisie .....	14
7.1.3	Blanco's ter bepaling van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van bemonsterings- en analysemethode .....	14
7.1.4	Doorbraak .....	15
7.2	Validatie-experimenten van april 2003 .....	16
7.2.1	Rechtstreekse bemonstering in 2,4-dinitrofenylhydrazine .....	17
7.2.1.1	Recovery .....	17
7.2.1.2	Precisie .....	18
7.2.1.3	Blanco DNPH-oplossing .....	19
7.2.1.4	Doorbraak .....	19
7.2.2	Bemonstering in water en toevoegen van 2,4-DNPH na de bemonstering .....	20
7.2.2.1	Recovery .....	20
7.2.2.2	Precisie .....	21
7.2.2.3	Doorbraak .....	21
<b>8</b>	<b>REFERENTIES .....</b>	<b>23</b>

## **1 BESCHRIJVING VAN DE VALIDATIE-OPSTELLING**

In november 2002 en april 2003 werd validatie van de bemonsteringsmethode voor formaldehyde in gasstromen volgens EPA methode 0011 en aansluitende analysemethode uitgevoerd. Voor de aanmaak van de formaldehyde-testgasmengsels werd gebruik gemaakt van het generatiesysteem voor aanmaak van gassen vanuit vloeibare componenten in het referentielaboratorium. Het koolwaterstoffen-reservoir wordt gevuld met een 37 gewichtspercent formaldehydeoplossing (of een verdunde oplossing hiervan). De glazen leiding voor menging van de koolwaterstoffen met verdunningsstikstof wordt op een temperatuur van 100°C ingesteld.

## **2 PRINCIPE VAN DE METHODE**

Polluenten in gas- en deeltjesfase worden isokinetisch bemonsterd en verzameld in waterige zure 2,4-dinitrofenylhydrazine. Het in de emissies aanwezige formaldehyde reageert met het 2,4-dinitrofenylhydrazine en er wordt een formaldehyde-dinitrofenylhydrazonderivaat gevormd. Dit laatste derivaat wordt geëxtraheerd en geanalyseerd volgens §5. Als er geen druppels in de gasstroom aanwezig zijn, dan mag niet-isokinetisch bemonsterd worden.

## **3 AANMAAK VAN DE DNPH-ABSORPTIEOPLOSSING**

In een 2 l-maatkolf worden volgende producten/water gebracht:

- ± 1 l ultrapuur water: water met een geleidbaarheid van maximum 0,055 mS/cm of een resistiviteit van minstens 18 MΩ.cm.
- 350 ml HCl 37%
- 11,5 g 2,4-dinitrofenylhydrazine

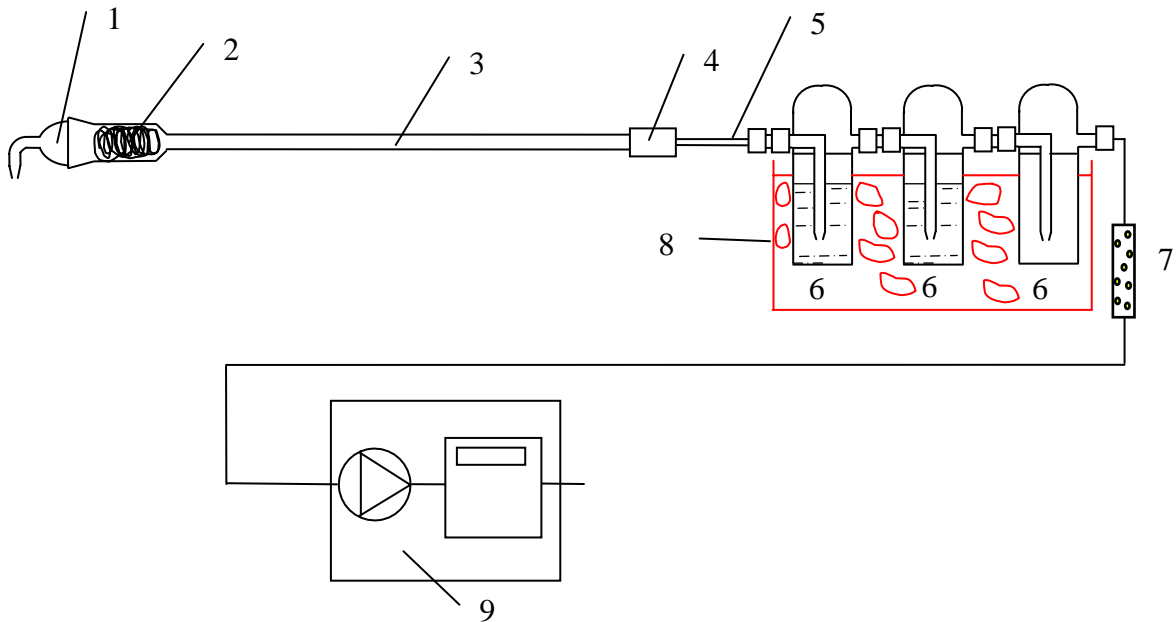
Deze oplossing wordt overnacht geroerd. De dag daarna wordt er al roerend DNPH toegevoegd tot verzadiging van de oplossing plaatsvindt.

De oplossing wordt vervolgens gefiltreerd over een Schleicher & Schuell filterpapier (diameter 150 mm) met referentienummer 300212 (ashless).

De zuivering van de aangemaakte oplossing zoals beschreven in EPA methode 0011 wordt niet uitgevoerd. Blanco's van de DNPH-absorptievloeistof en een procedureblanco van de apparatuur en absorptievloeistof samen werden geanalyseerd en bleken verwaarloosbaar te zijn ten opzichte van de te meten concentraties op emissieniveau (zie verder onder §7.1.3 en §7.2.1.3).

## 4 BEMONSTERINGSOPSTELLING

Als de gasstroom met waterdamp verzadigd of lichtjes oververzadigd is en dus vermoedelijk druppels voorkomen in het te bemonsteren kanaal, is een isokinetische bemonstering vereist. Als er geen druppels aanwezig zijn, dan mag niet-isokinetisch bemonsterd worden. De niet-isokinetische bemonsteringsopstelling voor formaldehyde in een gasstroom wordt weergegeven op figuur 1.



**Figuur 1: Opstelling voor de niet-isokinetische bemonstering van formaldehyde in een gasstroom**

- 1 glazen nozzle
- 2 kwartswol
- 3 rechte glazen sonde
- 4 teflon verbindingstuk
- 5 teflonleiding
- 6 impinger met insteekstuk
- 7 silicagelpatroon
- 8 ijsbad
- 9 aanzuigenheid (pomp, gasteller, thermometer)

### Aanzuigenheid

Als aanzuigenheid wordt een Tecora gebruikt bestaande uit een pomp, gasteller en thermometer.

## Absorptievloeistof

Als absorptievloeistof wordt een zure 2,4-dinitrofenylhydrazine-oplossing gebruikt (zie §3). Bij de validatie-testen van 1 april 2003 werden ook een aantal stalen in water bemonsterd en werd het 2,4-DNPH reagens pas achteraf aan de stalen toegevoegd.

De opstelling die gebruikt werd voor validatie van de bemonstering in het referentielaboratorium bevat geen aanzuigsonde met filter, maar een teflonleiding naar de impingers. Het is namelijk 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.

De ingestelde bemonsteringsparameters worden voor de verschillende validatie-experimenten in onderstaande tabel samengevat:

**Tabel 1: Bemonsteringsparameters bij de verschillende validatie-experimenten**

Datum validatie	Gemiddeld aanzuigdebiet (l/min)	Bemonsteringsduur (minuten)	Aangezogen V (Nm <sup>3</sup> dr)	V imp1 (ml)	V imp2 (ml)
19/11/2002	±5	30	±0,150	±100	±100
01/04/2003	±5	60	±0,300	±150	±100

V imp1= volume absorptievloeistof in impinger1

V imp2= volume absorptievloeistof in impinger2

Op 1/4/2003 werd geen koeling met ijsbad toegepast.

Na de bemonstering van de gegenereerde formaldehyde-gasstroom wordt een neerslag gevormd in de eerste impinger. De inhoud van de twee impingers worden overgebracht naar glazen recipiënten. De impingers worden eerst met ultrapuur water nagespoeld en vervolgens met dichloormethaan. Dit spoelsel wordt bij de resp. absorptievloeistof gevoegd.

## 5 EXTRACTIE- EN ANALYSEMETHODE

Als analysemethode wordt LC-DAD (liquid chromatografie, diode-array-detector) gebruikt. De bij de validatie-experimenten toegepaste extractiemethodes worden in §5.1 en §5.2 beschreven.

### 5.1 Validatie-experimenten november 2002

- Extractie van het waterstaal met 2x20 ml dichloormethaan;
- Droging van het extract over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- Indampen van het extract;
- Oplossen van het residu in 9 ml acetonitrile;
- Verdunnen van de stalen tot in het gewenste concentratiegebied (verdunning 1/10 of 1/100);
- Injectie van de stalen;

De ijklijn bevat formaldehyde-dinitrifenyldiazoon (formaldehyde-DNPH) concentraties van 0,14 µg/g tot 32 µg/g. Dit komt overeen met formaldehyde-concentraties van 0,02 tot 4,62 µg/g.

De absolute hoeveelheden van het formaldehyde-derivaat in de verschillende stalen worden gemeten en vervolgens omgerekend naar de absolute hoeveelheid formaldehyde:

$$\text{mg formaldehyde} = \text{mg formaldehyde-DNPH} \times 30/120$$

Met 30 g/mol: molecuulmassa formaldehyde  
210 g/mol: molecuulmassa formaldehyde-DNPH

### 5.2 Validatie-experimenten april 2003

De stalen werden overgebracht naar scheidrechters van 500 ml. De staalflesjes werden eerst nagespoeld met water en vervolgens met dichloormethaan om alle restanten naar de scheitrechter over te brengen.

Alle stalen werden minstens 3x met 40 ml dichloormethaan geëxtraheerd. Aangezien de waterige fractie bij de meeste stalen nog geel kleurde na 3x extraheren, werden voor een aantal stalen extracties met telkens ± 40 ml uitgevoerd totdat deze waterige fractie kleurloos was.

Bij het afdalen van de dichloormethaanfractie die zich onderaan in de scheitrechter bevindt, wordt deze fractie tegelijkertijd gedroogd over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: de vloeistof wordt gefilterd over een filter gevuld met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en opgevangen in een erlenmeyer van 250 ml. Na de extracties wordt de filter met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nog 3x gewassen met dichloormethaan.

Het gecombineerde extract wordt drooggedampt onder stikstof. Na volledig droogdampen wordt het residu heropgelost in ± 15 ml acetonitrile. De erlenmeyer wordt in het ultrasoonbad geplaatst en de inhoud wordt vervolgens overgebracht naar een 50 of 25-ml maatkolffje. De erlenmeyer wordt verschillende keren nagespoeld met acetonitrile



om alles zo volledig mogelijk naar de maatkolffjes over te brengen. De stalen waarin een hoge concentratie aan formaldehyde verwacht wordt, worden tot 50 ml aangelengd met acetonitrile. De overige stalen worden tot 25 ml aangelengd.

Vanuit de 50 ml-kolffjes (hoog geconcentreerde stalen) worden twee verdere verdunningen aangemaakt:

- Verdunning 1: verdunning 2/10
- Verdunning 2= 1/10 vanuit verdunning 1 (=uiteindelijke verdunning van 2/100)

Vanuit de 25 ml-maatkolffjes wordt voor de lager geconcentreerde formaldehyde-stalen nog een 1/10 verdunning aangemaakt (met uitzondering van de blanco, die onverdund wordt geïnjecteerd).

Indien 18 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr gegenereerd wordt en ongeveer 0,300 Nm<sup>3</sup>dr gas bemonsterd wordt, dan zal in de eerste impinger theoretisch  $\pm 5$  mg formaldehyde absoluut aanwezig zijn. Deze hoeveelheid formaldehyde komt na extractie terecht in het maatkolffje van 50 ml, dus bedraagt de concentratie theoretisch  $5 \text{ mg}/50 \text{ ml} = 100 \text{ }\mu\text{g/ml}$  formaldehyde. De verwachte concentratie in de verdunning 2 bedraagt dan maximum  $2 \text{ }\mu\text{g/ml}$  formaldehyde.

Op 8/4/2003 werd de ijklijn formaldehyde-DNPH volumetrisch aangemaakt. De in formaldehyde uitgedrukte concentraties lagen in het gebied van 0,01-10  $\mu\text{g/ml}$ .

Indien verondersteld wordt dat in de tweede impinger nog maximum 10% van de gegenereerde 5 mg aanwezig is, dan is de concentratie in het 25 ml-kolffje gelijk aan  $0,5 \text{ mg}/25 \text{ ml} = 20 \text{ }\mu\text{g/ml}$ . De 1/10 verdunning zit dan eveneens binnen het concentratiegebied van de ijklijn.

## 6 VALIDATIEPARAMETERS

### 6.1 Recovery (juistheid)

De recovery van de bemonsteringsmethode met aansluitende analysemethode wordt hier bepaald door het bemonsteren van een testgasmengsel met een gekende formaldehydeconcentratie en het vervolgens meten van de formaldehyde-concentratie in de absorptievloeistof. De referentieconcentratie van het testgasmengsel wordt berekend uit de gewogen afgifte van formaldehyde en het debiet aan verdunningsgas (stikstof). De recovery of het terugvindingspercentage van de methode is dan de procentuele verhouding van de gemeten formaldehyde-concentratie ten opzichte van de referentieconcentratie van het testgasmengsel.

Bij de emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm<sup>3</sup>) werden 6 bemonsteringen gedurende een half uur uitgevoerd.

### 6.2 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 proef als beschreven onder §6.1 afgeleid worden dus door het uitvoeren van 6 analyses op eenzelfde staal. De standaardafwijking op de bekomen meetresultaten is de herhaalbaarheids-standaardafwijking.

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 meetwaarden (minstens 6 meetwaarden)

Het kwadraat van de standaardafwijking ( $s^2$ ) is de variantie.

De relatieve standaardafwijking in % of variatiecoëfficiënt wordt vervolgens gedefinieerd als:

$$\text{Rsd} = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

### 6.3 Doorbraak

Om de eventuele doorbraak van formaldehyde vanuit de eerste impinger te testen, worden de absorptievloeistoffen uit de twee impingers afzonderlijk geanalyseerd.

### 6.4 Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

#### 6.4.1 Validatie-experimenten van november 2002

De aantoonbaarheidsgrens ook wel detectielimiet genoemd is de laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) statistische waarschijnlijkheid met de methode kan aangetoond worden.

De bepalingsgrens of kwantificatielimiet van een analysemethode wordt gedefinieerd als de laagste concentratie van de component in het monster die nog met een bepaalde (en redelijke) precisie en juistheid met de methode gekwantificeerd kan worden.

De bepalingsgrens of kwantificatielimiet van de HPLC analyse-methode werd bepaald als de concentratie waarbij een signaal/ruisverhouding van 6 bekomen wordt. Bij de validatie-experimenten uitgevoerd in november 2002 bedroeg deze bepalingsgrens van de analysemethode 0,20 µg/g formaldehyde-DNPH of 0,03 µg/g formaldehyde.

De bepalingsgrens voor bemonstering en aansluitende analysemethode kan dan afgeleid worden uit:

- Het bemonsterde gasvolume;
- De hoeveelheid acetonitrile dat wordt toegevoegd aan het ingedampde residu;
- De blanco van de opstelling (=apparatuur en absorptievloeistof);

Bij deze testen werd ongeveer 0,140 Nm<sup>3</sup>dr bemonsterd en werden de ingedampde residu's heropgelost in 9 ml acetonitrile (= 7 g).

Indien vertrokken wordt vanuit de bepalingsgrens van de analysemethode van 0,03 µg/g formaldehyde dan kan in 1 g acetonitrile-oplossing nog 0,03 µg formaldehyde gemeten worden en in 7 g acetonitrile dus 0,21 µg. Als 0,140 Nm<sup>3</sup>dr gas bemonsterd wordt wat overeenkomt met een bemonsteringsduur van 30 minuten, dan is de bepalingsgrens van bemonsteringsmethode en aansluitende analysemethode gelijk aan 0,21 µg/0,140 Nm<sup>3</sup>dr = 1,5 µg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr of 0,002 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr.

Deze theoretisch berekende bepalingsgrens voor bemonsteringsmethode met aansluitende analysemethode houdt echter geen rekening met het blanco-niveau van de absorptievloeistof en de apparatuur. Op 19/11/2002 werden dan ook twee reële blanco-metingen van een stikstofgasstroom in plaats van een formaldehyde-testgasmengsel uitgevoerd (zie §7.1.3) onder identieke omstandigheden als bij de stalen en uit deze blanco's werd een aantoonbaarheids- en bepalingsgrens "uit de praktijk" berekend: resp. 0,04 en 0,06 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr. Met de DNPH-methode kunnen dus lage concentraties aan formaldehyde gemeten worden.

#### 6.4.2 Validatie-experimenten van april 2003

Bij de analyses in april bedroeg de bepalingsgrens van de HPLC-analysemethode 0,0228 µg/ml formaldehyde (standaarden werden volumetrisch aangemaakt). De residu's van de laagst geconcentreerde standaarden werden in 25 ml acetonitrile opgelost. In die 25 ml kan dus nog 0,57 µg formaldehyde gemeten worden. Bij een aangezogen volume van 0,300 Nm<sup>3</sup>dr wat overeenkomt met 1 uur bemonsteren, bedraagt de vanuit de analysemethode afgeleide bepalingsgrens van de bemonsterings- en aansluitende analysemethode dan  $0,57 \mu\text{g}/0,300 \text{ Nm}^3\text{dr} = 0,002 \text{ mg}/\text{Nm}^3\text{dr}$ . In de praktijk zal de bepalingsgrens van 0,06 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr die bepaald werd uit reële blanco-metingen (§6.4.1) gehanteerd worden.

Bij de bemonsteringen werd geen blanco van de bemonsteringstrein meer genomen, maar werd de blanco DNPH-oplossing wel mee geanalyseerd. De resultaten zijn weergegeven onder §7.2.1.3.

## 7 RESULTATEN

### 7.1 Validatie-experimenten van november 2002

#### 7.1.1 Recovery

Om de recovery van de toegepaste bemonsteringsmethode met aansluitende analysemethode te bepalen, werd op 19/11/02 een gasstroom met een formaldehydeconcentratie van ongeveer 20 mg/Nm<sup>3</sup>dr 7x achtereenvolgens bemonsterd. De resultaten zijn in tabel 2 samengevat. De gemiddelde recovery bij deze validatietesten bedroeg slechts 58,4%.

**Tabel 2: Resultaten recovery**

Staalnummer	Volume bemonsterd (Nldr)	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde aangemaakt	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde gemeten	% terugvinding tov aanmaak
1A	157,8569		12,6	
1B	157,8569		0,37	
<b>1A+B</b>	<b>157,8569</b>	<b>20,56</b>	12,97	63,1
2A	141,0803		10,0	
2B	141,0803		0,20	
<b>2A+B</b>	<b>141,0803</b>	<b>20,13</b>	10,20	50,7
3A	141,6098		12,5	
3B	141,6098		0,33	
<b>3A+B</b>	<b>141,6098</b>	<b>20,03</b>	12,83	64,1
4A	141,1501		13,0	
4B	141,1501		0,27	
<b>4A+B</b>	<b>141,1501</b>	<b>20,26</b>	13,27	65,5
5A	140,6903		11,3	
5B	140,6903		0,21	
<b>5A+B</b>	<b>140,6903</b>	<b>20,78</b>	11,51	55,4
6A	141,6098		11,8	
6B	141,6098		0,27	
<b>6A+B</b>	<b>141,6098</b>	<b>21,13</b>	12,07	57,1
7A	141,0803		11,0	
7B	141,0803		0,24	
<b>7A+B</b>	<b>141,0803</b>	<b>21,25</b>	11,24	52,9
			<b>Gemiddelde terugvinding</b>	<b>58,4</b>

### 7.1.2 Precisie

De precisie van de toegepaste bemonsteringsmethode met aansluitende analysemethode kan eveneens uit de experimenten beschreven onder §7.1.1 bepaald worden. In tabel 3 werd de spreiding op de gegenereerde en op de gemeten concentraties berekend. Uit deze tabel blijkt dat de aangemaakte concentratie tijdens de 7 validatie-experimenten een weinig fluctueert. Daarom wordt de terugvinding of recovery van elke meetwaarde ten opzichte van de aanmaakwaarde, de gemiddelde recovery en de spreiding op deze gemiddelde recovery berekend. De fluctuaties op de aanmaakwaarden zijn op deze manier niet meer inbegrepen in de spreiding op de resultaten van de toegepaste bemonsterings- en analysemethode en is dus de precisie onder herhaalbaarheidsomstandigheden (zelfde operator, kort opeenvolgende tijdstippen, zelfde apparatuur). De precisie wordt uitgedrukt door middel van de relatieve standaardafwijking en bedraagt 10,0%.

**Tabel 3: Precisie (herhaalbaarheid) op bemonstering+analyse**

<b>Staal-nummer</b>	<b>Volume bemonsterd (Nldr)</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup>dr formaldehyde aangemaakt</b>	<b>mg/Nm<sup>3</sup>dr formaldehyde gemeten</b>	<b>% terugvinding tov aanmaak</b>
1A+B	157,8569	20,56	12,97	63,1
2A+B	141,0803	20,13	10,20	50,7
3A+B	141,6098	20,03	12,83	64,1
4A+B	141,1501	20,26	13,27	65,5
5A+B	140,6903	20,78	11,51	55,4
6A+B	141,6098	21,13	12,07	57,1
7A+B	141,0803	21,25	11,24	52,9
	<b>Gemiddelde</b>	<b>20,6</b>	<b>12,0</b>	<b>58,4</b>
	<b>Stdev</b>	<b>0,5</b>	<b>1,1</b>	<b>5,8</b>
	<b>Rsd (%)</b>	<b>2,3</b>	<b>9,2</b>	<b>10,0</b>

### 7.1.3 Blanco's ter bepaling van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van bemonsterings- en analysemethode

Op 19/11/2002 werd een stikstofgasstroom twee keer gedurende een half uur bemonsterd ter bepaling van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de bemonsteringsmethode met aansluitende analysemethode onder praktijkomstandigheden. De resultaten zijn in tabel 4 weergegeven.

**Tabel 4: Resultaten van de blanco's van de bemonsteringsapparatuur**

Staalnummer	Volume bemonsterd (Nldr)	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde aangemaakt	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde gemeten	% terugvinding
<b>Blanco1A+B</b>	141,5	<b>0</b>	<b>0,029</b>	-
Blanco2A	141,0	0	0,018	-
Blanco2B	141,0	0	0,017	-
<b>Blanco 2 totaal</b>	141,0	<b>0</b>	<b>0,035</b>	

De aantoonbaarheidsgrens wordt berekend als de gemiddelde blanco-concentratie  $\pm 3 \times$  de standaardafwijking op deze gemiddelde waarde en bedraagt 0,05 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr. De bepalingsgrens wordt berekend als de gemiddelde blanco-concentratie  $\pm 6 \times$  de standaardafwijking op deze gemiddelde waarde en bedraagt 0,06 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr.

#### 7.1.4 Doorbraak

Om de doorbraak te testen werden de twee impingers die gebruikt werden bij de bemonstering afzonderlijk geanalyseerd. De percentages van de totaal gemeten concentraties die in de eerste en tweede impinger worden teruggevonden, zijn opgenomen in tabel 5.

**Tabel 5: Resultaten doorbraak**

Staal	mg formaldehyde/ Nm <sup>3</sup> in IMP1 (1)	mg formaldehyde/ Nm <sup>3</sup> in IMP2 (2)	(1)+(2)	% impinger1	% impinger2
1	12,6	0,37	13,0	97,1	2,85
2	10,0	0,20	10,2	98,0	1,96
3	12,5	0,33	12,8	97,4	2,57
4	13,0	0,27	13,3	98,0	2,03
5	11,3	0,21	11,5	98,2	1,82
6	11,8	0,27	12,1	97,8	2,24
7	11,0	0,24	11,2	97,9	2,14
			<b>Gem</b>	<b>97,8</b>	<b>2,23</b>
			Stdev	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>
			Rsd (%)	<b>0,4</b>	<b>16,3</b>

Ondanks de slechte resultaten voor de recovery blijkt geen doorbraak naar de tweede impinger te hebben plaatsgevonden. De slechte recovery wijst dus eerder op verliezen tijdens het overbrengen van de stalen vanuit de impingers naar de staalnameflessen en op verliezen tijdens de extractie en/of indampen van de dichloormethaanfractie met het formaldehyde-derivaat.

## 7.2 Validatie-experimenten van april 2003

Uit de validatietesten van november 2002 bleek dat voor de bemonsteringsmethode in 2,4-DNPH een slechte recovery bekomen werd. De bemonsterings- en analysemethode werd daarom opnieuw gevalideerd in april 2003. Bij deze validatietesten werd eveneens een gasstroom met een concentratie van  $\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$  dr aangemaakt.

Gedurende 3x één uur werd simultaan bemonsterd met zes opstellingen met twee impingers (alle metingen vonden plaats op dezelfde dag):

- 2 opstellingen met water als absorptievloeistof (spectrofotometrische analysemethode); deze opstellingen dienen ter controle van de aanmaak, omdat uit validatieverslag 2003/MIM/R/137 [3] blijkt dat de bemonstering in water gevolgd door spectrofotometrische analyse van het geabsorbeerde formaldehyde een recovery rond de 100% oplevert.
- 2 opstellingen met 2,4-dinitrofenylhydrazine als absorptievloeistof (analysemethode: HPLC).
- 2 opstellingen met water als absorptievloeistof; na de bemonstering wordt de inhoud van de impingers overgebracht naar een glazen staalnamefles en wordt het 2,4-DNPH-reagens pas toegevoegd.

De bemonsteringen in water gevolgd door het toevoegen van 2,4-DNPH-reagens na de bemonstering hebben als doel na te gaan of de recovery van de EPA methode 0011 op die manier verbetert.



**Figuur 2: Verschillende opstellingen voor bemonstering van formaldehyde in een gasstroom (rechts: bemonstering in 2,4-DNPH)**



## 7.2.1 Rechtstreekse bemonstering in 2,4-dinitrofenylhydrazine

### 7.2.1.1 Recovery

Tabel 6 geeft de resultaten van de bemonsteringen van 1/4/03 die drie keer achtereenvolgens gedurende één uur werden uitgevoerd met twee opstellingen met telkens 2 impingers gevuld met de 2,4-dinitrofenylhydrazine-oplossing. In het totaal worden dus 6 herhaalmetingen bekomen.

**Tabel 6: Recovery voor de rechtstreekse bemonstering in 2,4-DNPH**

Staal-nr	Volume bemonsterd (Nldr)	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde aangemaakt	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde gemeten	N*	% terugvinding van aanmaak
5A	287,21	17,8	11,61	3	65,2
5B	287,21	17,8	0,14	3	0,8
			11,75		66,0
6A	291,5	17,8	12,55	3	70,5
6B	291,5	17,8	0,18	3	1,0
			12,73		71,5
11A	288,56	18,2	12,82	3	70,4
11B	288,56	18,2	0,18	3	1,0
			12,99		71,4
12A	265,71	18,2	14,25	4	78,3
12B	265,71	18,2	0,17	4	0,9
			14,42		79,2
17A	291,20	18,2	13,23	6	72,7
17B	291,20	18,2	0,17	4	1,0
			13,40		73,6
18A	278,54	18,2	13,76	6	75,6
18B	278,54	18,2	0,11	4	0,6
			13,87		76,2
			Gem. recovery van de 6 stalen		71,3
			Gem. recovery na minimum 4x extraheren		76,3

\*N= aantal extracties met ±40 ml dichloormethaan

Uit tabel 6 blijkt dat het aantal extracties invloed heeft op de recovery. Gemiddeld wordt 5% meer formaldehyde teruggevonden als geëxtraheerd wordt totdat de gele kleur uit de waterige fractie verdwenen is (4 à 6 keer extraheren). De gemiddelde recovery na 4 à 6

keer extraheren ligt nog wel 24% te laag ten opzichte van de gegenereerde concentratie. Deze minder goede recovery is vermoedelijk een gevolg van verliezen tijdens het overbrengen van de absorptievloeistof van de impingers naar de staalnameflessen, tijdens de verschillende extractiestappen, het indampen van de stalen en het overbrengen van het heropgelost residu. Dit laatste kan nog wel uitgesloten worden als de ingedampte residu's rechtstreeks in het recipiënt voor indampen worden heropgelost tot een gekend gewicht (in plaats van overbrengen van het opgelost residu naar een maatkolf en volumetrisch aanlengen). Indien het extract niet volledig wordt ingedampt, zullen de verliezen tijdens indampen eveneens beperkt worden.

Uit deze tabel blijkt eveneens dat er bijna geen formaldehyde meer wordt teruggevonden in de tweede impinger.

### 7.2.1.2 Precisie

In tabel 7 werd de spreiding op de gegenereerde en op de gemeten concentraties berekend. Uit deze tabel blijkt dat de aangemaakte concentratie tijdens de validatie-experimenten niet overal hetzelfde is doordat de generatie na stalen 5 en 6 eventjes gestopt werd. Nadien werd een concentratie van 18,2 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr gegenereerd in plaats van 17,8 mg/Nm<sup>3</sup>dr. Daarom wordt de terugvinding of recovery van elke meetwaarde ten opzichte van de aanmaakwaarde, de gemiddelde recovery en de spreiding op de gemiddelde recovery berekend. De fluctuaties op de aanmaakwaarden zijn op deze manier niet meer inbegrepen in de spreiding op de resultaten van de toegepaste bemonsterings- en analysemethode en is dus de precisie onder herhaalbaarheids-omstandigheden (zelfde operator, kort opeenvolgende tijdstippen, zelfde apparatuur). De precisie wordt uitgedrukt door middel van de relatieve standaardafwijking en bedraagt 6,2%. Er moet wel opgemerkt worden dat niet alle 6 stalen die in 2,4-DNPH bemonsterd werden eenzelfde aantal keer geëxtraheerd werden met dichloormethaan. Hierdoor zal de spreiding op de resultaten mogelijk groter zijn dan in het geval dat de stalen wel allemaal eenzelfde aantal extractiestappen doorlopen. Er werden wel steeds minstens 3 extracties per staal uitgevoerd.

**Tabel 7: Precisie voor de stalen die rechtstreeks in 2,4-DNPH bemonsterd werden**

Staal-nummer	Volume bemonsterd (Nldr)	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde aangemaakt	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde gemeten	% terugvinding van aanmaak
5A+B	287,21	17,8	11,75	66,0
6A+B	267,44	17,8	12,73	71,5
11A+B	288,56	18,2	12,99	71,4
12A+B	265,71	18,2	14,42	79,2
17A+B	291,20	18,2	13,40	73,6
18A+B	278,54	18,2	13,87	76,2
	<b>Gemiddelde</b>	<b>18,1</b>	<b>13,2</b>	<b>73,0</b>
	Stdev	0,2	0,9	4,5
	Rsd (%)	<b>1,1</b>	<b>7,2</b>	<b>6,2</b>

### 7.2.1.3 Blanco DNPH-oplossing

Er werden geen apparaat-blanco's meer bemonsterd zoals bij de validatie-experimenten uitgevoerd in november 2002. De blanco absorptieoplossing 2,4-DNPH werd wel mee geëxtraheerd en geanalyseerd. Extractie van  $\pm 300$  ml absorptie-oplossing levert 0,004 mg formaldehyde absoluut op. Als dan bijvoorbeeld een gasvolume van 280 Nldr bemonsterd wordt, zou dit overeen komen met  $0,004/0,280 = 0,014$  mg formaldehyde/ $\text{Nm}^3$ dr. De blanco absorptievloeistof kan voor emissiemetingen dus zonder voorafgaande zuivering gebruikt worden.

### 7.2.1.4 Doorbraak

Om de doorbraak te testen, werden de twee impingers die gebruikt werden bij de bemonstering afzonderlijk geanalyseerd. De percentages van de totaal gemeten concentratie die in de eerste en tweede impinger worden gemeten, zijn terug te vinden in tabel 8.

**Tabel 8: Resultaten doorbraak**

Staal	mg formaldehyde/ $\text{Nm}^3$ in IMP1 (1)	mg formaldehyde/ $\text{Nm}^3$ in IMP2 (2)	(1)+(2)	% impinger1	% impinger2
5	11,6	0,1	11,8	98,8	1,2
6	12,6	0,2	12,7	98,6	1,4
11	12,8	0,2	13,0	98,6	1,4
12	14,3	0,2	14,4	98,8	1,2
17	13,2	0,2	13,4	98,7	1,3
18	13,8	0,1	13,9	99,2	0,8
			<b>Gem</b>	<b>98,8</b>	<b>1,2</b>
			<b>Stdev</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>
			<b>Rsd (%)</b>	<b>0,2</b>	<b>18</b>

Uit bovenstaande tabel blijkt dat er geen doorbraak naar de tweede impinger heeft plaatsgevonden.

## 7.2.2 Bemonstering in water en toevoegen van 2,4-DNPH na de bemonstering

De bemonstering van formaldehyde in water gevolgd door een spectrofotometrische analyse levert een rendement van rond de 100% op [4]. Omdat uit voorgaande validatietesten in november 2002 bleek dat de recovery van stalen die rechtstreeks in 2,4-DNPH bemonsterd werden slecht was, werden eerst stalen in water bemonsterd en werd daarna pas 2,4-DNPH-reagens toegevoegd.

### 7.2.2.1 Recovery

Tabel 9 geeft de resultaten van de 6 bemonsteringen die op deze manier werden uitgevoerd. De gegenereerde gasstroom werd steeds in duplo bemonsterd gedurende 3 opeenvolgende uren.

**Tabel 9: Recovery voor de rechtstreekse bemonstering in 2,4-DNPH (validatietesten 1/4/03)**

Staal-nr	Volume bemonsterd (Nldr)	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde aangemaakt	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde gemeten	N* extracties	% terugvinding
3A	289,13	17,8	8,96	3	50,3
3B	289,13	17,8	1,10	3	6,2
			10,06		56,5
4A	253,00	17,8	10,50	3	59,0
4B	253,00	17,8	1,02	3	5,7
			11,52		64,7
9A	265,53	18,2	9,84	3	54,1
9B	265,53	18,2	1,27	3	7,0
			11,11		61,0
10A+B	272,12	18,2	9,88	3	54,3
15A+B	274,61	18,2	8,91	3	49,0
16A+B	262,08	18,2	11,34	3	62,3
			Gem. recovery van de 6 stalen (na 3 extracties)		<b>58,0</b>

\*N= aantal extracties met ±40 ml dichloormethaan

De gemiddelde recovery van de 6 stalen bedraagt slechts 58,0%. Drie extracties met ongeveer 40 ml dichloormethaan blijken dus niet te volstaan om alle formaldehyde uit de waterfractie te extraheren.

### 7.2.2.2 Precisie

In tabel 10 werd de spreiding op de gegenereerde en op de gemeten concentraties berekend. Uit deze tabel blijkt dat de aangemaakte concentratie tijdens de validatie-experimenten niet overal hetzelfde is doordat de generatie eventjes gestopt werd. Nadien werd een concentratie van 18,2 mg formaldehyde/Nm<sup>3</sup>dr gegenereerd in plaats van 17,8 mg/Nm<sup>3</sup>dr. Daarom wordt de terugvinding of recovery van elke meetwaarde ten opzichte van de aanmaakwaarde en de spreiding op de gemiddelde recovery berekend. De fluctuaties op de aanmaakwaarden zijn op deze manier niet meer inbegrepen in de spreiding op de resultaten van de toegepaste bemonsterings- en analysemethode en is dus de precisie onder herhaalbaarheids-omstandigheden (zelfde operator, kort opeenvolgende tijdstippen, zelfde apparatuur). De precisie wordt uitgedrukt door middel van de relatieve standaardafwijking en bedraagt 10,1%.

**Tabel 10: Precisie voor de stalen die eerst in water bemonsterd werden en waaraan vervolgens reagens werd toegevoegd (validatietesten 1/04/03)**

Staal-nummer	Volume bemonsterd (Nldr)	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde aangemaakt	mg/Nm <sup>3</sup> dr formaldehyde gemeten	% terugvinding van aanmaak
3A+B	289,13	17,8	10,1	56,5
4A+B	253,00	17,8	11,5	64,7
9A+B	265,53	18,2	11,1	61,0
10A+B	272,12	18,2	9,88	54,3
15A+B	274,61	18,2	8,91	49,0
16A+B	262,08	18,2	11,3	62,3
	<b>Gemiddelde</b>	<b>18,1</b>	<b>10,5</b>	<b>58,0</b>
	Stdev	0,2	1,0	5,8
	<b>Rsd (%)</b>	<b>1,1</b>	<b>9,6</b>	<b>10,1</b>

### 7.2.2.3 Doorbraak

Om de doorbraak te testen, werden de twee impingers die gebruikt werden bij de bemonstering afzonderlijk geanalyseerd. De percentages van de totaal gemeten concentratie die in de eerste en tweede impinger worden gemeten, zijn terug te vinden in tabel 11.

**Tabel 11: Resultaten doorbraak**

Staal nr	mg formaldehyde/ Nm <sup>3</sup> in IMP1 (1)	mg formaldehyde/ Nm <sup>3</sup> in IMP2 (2)	(1)+(2)	% impinger1	% impinger2
3	8,96	1,10	10,1	89,1	10,9
4	10,50	1,02	11,5	91,2	8,8
9	9,84	1,27	11,1	88,6	11,4
			<b>Gem</b>	<b>89,6</b>	<b>10,4</b>
			Stdev	1,4	1,4
			Rsd (%)	1,5	13,3

Uit validatie van de bemonsteringsmethode voor formaldehyde in water volgens EPA method 316, gevolgd door een spectrofotometrische analyse bleek dat bij doorbraaktesten gemiddeld 89% in de eerste impinger gemeten werd en 11% in de tweede impinger [4].

De percentages formaldehyde die hier in de tweede impinger worden teruggevonden indien de formaldehydegasstroom eerst in water bemonsterd wordt en dan pas DNPH wordt toegevoegd, komen zodus overeen met deze van de bemonstering in water gevolgd door een spectrofotometrische analyse. Gemiddeld wordt 10% in de tweede impinger geabsorbeerd. In een eventuele derde impinger zal dan nog een verwaarloosbare hoeveelheid aanwezig zijn.

## **8      REFERENTIES**

- [1]      EPA method 0011  
          Sampling for selected aldehyde and ketone emissions from stationary sources
  
- [2]      EPA method 8315A  
          Determination of carbonyl compounds by high performance liquid  
          chromatography (HPLC)
  
- [3]      W. Swaans, R. Brabers  
          Validatie van de bemonstering van formaldehyde volgens EPA methode 316 en  
          aansluitende spectrofotometrische analysemethode  
          Vito-rapport 2003/MIM/R/137, November 2003
  
- [4]      J. Frederic Walker  
          Formaldehyde, third edition  
          Reinhold publishing corporation, second printing 1967
  
- [5]      Validatie van analysemethoden  
          <http://www.vito.be/milieu/milieumetingen8a2.htm>  
          CMA/5/B Ontwerp, september 2003

Raf De Fré  
Projectencoördinator